

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# 優先権主張

優先権主張の権利

出願国 アメリカ合衆国  
1972年4月14日  
(244,205)  
出願日 1972年8月21日  
(282,099)

特許願 (特許法第44条第1項  
並びに同法第58条ただし書の規定による特許出願)  
昭和50年12月12日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称 カラマツ アフワツ ソロマンリ エフ シン セイ  
化学的に結合された、相分離熱可塑性  
グラフト共重合体の製法
2. 原特許出願の表示 昭和48年特許第41850号  
(昭和48年4月14日)
3. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2
4. 発明者

住所(国名) アメリカ合衆国、イリノイ州、ネバービル、  
ラーク・レイン、1508  
氏名 ラルフ・ミルコビッチ

5. 特許出願人 (ほか2名)

住所(国名) アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州、エン  
グルウッド・クリフス、インターナショナル・  
プラザ(番地無し)  
氏名(氏名) シー・ビー・シー・インターナショナル・  
コーポレイテッド

代表者 フランク・イー・ロビンス

代理人

住所 東京都港区芝西久保町15番地(虎の門電気ビル)  
(電話 03(302)1496(代表))

氏名 弁護士(4013) 江 崎 光 好  
ほか1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 化学的に結合された相分離熱可  
塑性グラフト共重合体の製法

### 2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも1種類のアニオン重合性単量体  
をアニオン重合開始剤の存在のもとに重合せ  
しめて一官能性リビング重合体を形成せしめ  
；場合により一官能性リビング重合体をキャ  
ップリング剤と反応せしめ、一官能性リビング  
重合体を末端化剤と反応せしめて共重合性末  
端基を有する共重合性高分子単量体を形成し  
め、なおこの際上記共重合性末端基及び上記  
主幹鎖形成性共単量体はグラフト共重合体の  
主幹鎖を形成し及び高分子単量体はグラフト  
共重合体の側鎖を形成するようにしてグラフ  
ト共重合体を製造するに際して、

- a) 上記共重合性高分子単量体は約1ない  
し約95重量%のグラフト共重合体を含  
み及び上記主幹鎖形成性共単量体は約99  
ないし約5重量%のグラフト共重合体を

## ⑨ 日本国特許庁

# 公開特許公報

①特開昭 51-125186

④公開日 昭51.(1976)11.1

②特願昭 50-147483

②出願日 昭48.(1973)4.14

審査請求 有 (全63頁)

庁内整理番号

6777 45	6777 45	734 45
6777 45	6777 45	
6777 45	6777 45	
6777 45	6424 45	

⑤日本分類

26(3)E0  
26(3)E162  
26(3)E171  
26(3)E19  
26(3)E12  
26(3)E161  
26(3)E31  
26(3)A1

⑥Int.Cl<sup>2</sup>

C08F291/00

含み、上記共重合性高分子単量体は、  
 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (式中  $\bar{M}_w$  は高分子単量体の重量  
平均分子量を示し、 $\bar{M}_n$  は高分子単量体  
の数平均分子量を示す)の比が約1.1よ  
り小であり及び

- b) 主幹鎖中に共重合したグラフト共重合  
体の重合性側鎖は主幹鎖重合体の少なく  
とも20個の中断されていない反復単位  
によつて距てられており、主幹鎖に沿つ  
た側鎖の分布及び共重合は上記高分子単  
量体及び上記主幹鎖形成性共単量体上の  
共重合性末端基の相対比によつて制限さ  
れ、及び

c) 上記グラフト共重合体は下記

- (i) アクリル酸、メタクリル酸、アクリ  
ロニトリル、メタクリロニトリル、ア  
クリルアミド、メタクリルアミド、N,  
N-ジメチルアクリルアミド、塩化ビ  
ニル、シアン化ビニリデン、酢酸ビニ  
ル、プロピオン酸ビニル、クロル酢酸

- ビニル、フマル酸及びそのエステル類、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸エステル及びジビニルベンゼンよりなる群から選んだ主軸鎖形成性共単量体の少なくとも1種
- (iii) アニオン重合開始剤としての第3級アルコールのアルカリ金属塩の残基
- (iv) ブタジエン又はイソプレンから選んだキャッピング剤
- (v) 2-ハロメチル-1,3-ブタジエン、

ハロアルキルマレイン酸無水物、ハロアルキルマレイン酸エステル類、ハロアリールビニル、ハロアルキルアリールビニル、ハロアルキルノルボルネン、ハロノルボルネン、無水マレイン酸、無水アクリル酸、メタクリル酸無水物、エポキシ基を加水分解し次いでアクリリルハライドと反応せしめたエポキシ基、メタクリリルハライド又はマレイン酸ハライドから選んだ末端基化剤か

ら導びかれた共重合性末端基

- (vi) 約5000ないし約50000の範囲の分子量及び1分子当たり4ないし12個の原子を含む共役ジエンの重合性セグメントを有するビニル芳香族炭化水素の重合性セグメントを有する高分子単量体；及びこれらの組合せ

よりなる群から選んだものを含むことを特徴とする上記グラフト重合体の製法。

## 2. 下記式

$$I-(F_1)_n-(X)_m-(Y)$$

(式中Iは一官能性アニオン開始剤の残基を示し、 $n$ は少なくとも1種のアニオン重合性単量体を示し、 $X$ はキャッピング剤残基を示し、 $Y$ は共重合性末端基を有する末端化剤残基を示し、 $m$ は最低約20、 $n$ は0又は1の数値を示す)

で示される共重合性高分子単量体と少なくとも1種類の共重合性主軸鎖形成性共単量体とから、上記共重合性末端基及び上記主軸鎖形

成性共単量体はグラフト共重合体の主軸鎖を形成し及び高分子単量体はグラフト共重合体の側鎖を形成するようにして形成された化学的に結合された相分離熱可塑性グラフト共重合体に於て、

- a. 上記共重合性高分子単量体は約1多ないし約95重量%のグラフト共重合体を含み、上記主軸鎖形成性共単量体は約99ないし約5重量%のグラフト共重合体を含み、上記共重合性高分子単量体は、 $M_w/M_n$ の比(式中 $M_w$ は高分子単量体の重量平均分子量を示し、 $M_n$ は高分子単量体の数平均分子量を示す)が約1.1より小であるような本質上均一の分子量分布を有し
- b. 主軸鎖中に共重合されるグラフト共重合体の重合性側鎖は主軸鎖重合体の少なくとも約20の中断されていない反復単位により分離されており、主軸鎖に沿った側鎖の分布及び共重合は上記高分子単

量体及び上記主軸鎖形成性共単量体の共重合性の末端基の反応性の比率により制御され、及び

## c. 上記グラフト共重合体は下記の

- (i) アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアクリルアミド、塩化ビニル、シアン化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロル酢酸ビニル、フマル酸及びそのエステル、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸エステル、及びジビニルベンゼンよりなる群から選んだ主軸鎖形成性共単量体の少なくとも1種類、
- (ii) アニオン重合開始剤Iとしての第3級アルコールのアルカリ金属塩の残基；
- (iii) 2-ブタニレン又は2-メチル-2-ブタニレン基から選んだ保護剤X；



フィン基、エポキシ又はチオエポキシ基より選んだ部分が含まれる重合性末端基を示し、上記重合性高分子単量体はその  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  (但し  $\overline{M}_w$  は平均分子量とし、 $\overline{M}_n$  は平均分子量を示す) の比が約 1.1 より低いような本質上均等の分子量分布を有することを示す) の式で示される単官能性重合性(高分子単量体)の製法を含む原料として使用する。

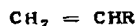
更に本発明は(a)アニオン重合を行ない得るビニル基含有単量体をアニオン開始剤の存在のもとに重合せしめて、 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  (但し  $\overline{M}_w$  は単官能性リビング重合体の重量平均分子量を示し、 $\overline{M}_n$  は単官能性リビング重合体の数平均分子量を示す) の比が約 1.1 よりも小であるような本質上均一の分子量分布を有する(単官能性)リビング重合体を生成せしめ、(b)上記単官能性リビング重合体を、重合性オレフィン基か又はエポキシ又はチオエポキシ基を含むハロゲン含有化合物か又はリビング重合体のアニオンに対する反応性部分を含

み且つ上記アニオンとは優先的には反応しない、オレフィン基含有重合性部分を含む化合物と、上記単官能性リビング重合体の製造に使用したアニオン開始剤の量に基づいた規準で 1 モル対 1 モルの割合で、且つリビング重合体製造に使用した温度と本質上同一温度で反応せしめ及び(c)各々アニオン重合で得られる単量体の少なくとも約 20 個の中断されていない反復単量体単位を有する重合体セグメントを少なくとも 1 個含み、各々上記重合性単量体 1 モルにつき唯 1 個の重合性末端基で終っており、 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  の比が約 1.1 よりも小であるような本質上均一の分子量分布を有することを示し、更に比較的到低分子量の第 2 の重合性化合物と上記重合性末端基を介して且つ上記末端基が下記の化学的に結合された、相分離熱可塑性グラフト共重合体の主鎖の側分部分を形成するように共重合して化学的に結合された、相分離熱可塑性グラフト共重合体を形成し得るような高分子重合性単量体を回収することよりなる過程を含む高分子重合

性単量体の製法を提供する。(なお  $\overline{M}_w$  はマクロマーの重量平均分子量を示し、 $\overline{M}_n$  は数平均分子量を示す。) 又本発明は複数個の高分子重合体の中断されていない反復単位及び上記中断されていない反復単位の間に入挿された予め形成された共重合した部分を少なくとも 1 個含む本質上鎖状の共重合体主鎖及び本質上均一の分子量を有する予め形成された重合体側鎖を含み、なおこの際上記予め形成された共重合した部分は本質上鎖状の重合体に化学的に結合され上記主鎖に対して上記共重合した側鎖を形成するような化学的に結合された、相分離熱可塑性グラフト共重合体の製法を含む。

更に本発明は又

(a), (i), (ii) 次式



(式中 R は水素原子、1 ないし 16 個の炭素原子を含むアルキル又はアリール基を示す) の  $\alpha$ -オレフィン類、

(iii) エチレンとプロピレンとの共単量体混合物、

(iv) ブタジエン及びイソプレンから選んだジエン、及び

(v) アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸及びメタクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、シアン化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロル酢酸ビニル、マレイン酸やフマル酸の無水物及びこれらの遊離酸及びエステルから選んだ少なくとも 1 個のビニリデン基 ( $\text{CH}_2 = \overset{|}{\text{C}} -$ ) を含むエチレン性不飽和単量体から選んだ重合性共単量体及び

(2) 約 5,000 ないし約 150,000 の範囲の分子量を有し、及びその  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  の比が約 1.1 より小であるような本質上均一の分子量分布を有する鎖状重合体又は共重合体を含み、鎖状重合体又は共重合体 1 個につき唯 1 個の末端ビニル部分を有するような重合性単官能性マクロマーを混合し、及び

(b) 重合触媒の存在のもとに上記マクロマーと、その重合性末端基を介して上記重合性共単量体とを共重合せしめることを含む化学的に結合された、相分離熱可塑性グラフト共重合体の製法に関するものである。

ポリマー技術は高度に究明され、複雑化されるにまで発展を遂げ、及び重合体性質を改良するためにこの分野に於て広汎に及ぶ研究のための努力がなされた。これ等努力のあるものでは重合体が応用工業上金属及び陶器と比肩し得るに至つた。結晶性重合体は強く、強靱で、堅く及び相当する非結晶のものと比較して一般に溶剤及び薬品に対して一層大きい抵抗力を有する。

多くのポリ $\alpha$ -オレフィン類は結晶性であり及び優秀な構造上の構成を有しており、従つて金属類及び陶器類と匹敵し得る物質として商業上の需要が増加するに至つた。その一例としてポリエチレンは優れたプラスチック中最も重要な重合体の一つと認められ、その生産も1970年(昭和45年)には約60億ポンド

(27億2400万Kg)に達した〔高密度線状ポリエチレンは1億7千ポンド(7,700万Kg)及び低密度ポリエチレンは4億8千ポンド(1億9522万Kg)〕。

この重賤なプラスチックの広汎な用途にも拘らず、その使用は、軟質であるために柔軟な、半透明の成型物又は柔軟な、透明のフィルムに限られている。ポリエチレンの使用も、その多くの基体に対する固着性が悪いために及び低強度性のために限られており、高温度に依ける多くの使用を不適当ならしめる。

先行技術者により、ポリオレフィン類とその他の重合体との性質を組合せんとする試みがなされたが、一般にこれらはポリオレフィン及びその他の重合体の多くの有利な性質が共に犠牲となるような結果を招いた。例えばポリエチレンとポリプロピレンとのグラフト共重合体は、これらの重合体の、その他の多くの重合性単量体及び重合体との反応が不活性であるためにその製造は極めて困難である。そして得られたグラ

7字加入

フト共重合体は一般に遊離ホモ重合体を含むような混合物である。

ポリオレフィンとその他の重合体とからのポリブレンドはそれら2種の重合体を一緒に機械的方法で多量混合して製造されるが、これらは各種の溶剤系と共に使用された場合、殊にゴム様の無定形物質を含んでいる場合、その溶解性又は被抽出性が不適当であるため一般に多くの用途のために不適当であつた。

ポリオレフィン類とその他の重合体との非相容性に関する当業者による上記考察はポリアクリレート、ポリメタクリレート、塩化ポリビニルその他のような他のプラスチックの場合に於ても殆んど同様に適用される。即ち、重合体が殊に特殊用途のために良好な性質を有しその重要性が増大するに従つて及び相異なる良好な性質を有する重合体を単一の生成物に統合する目的でこれら両重合体を組合せんとするに従つて、共に天然の及び合成重合体の非相容性は明かに増大して来る。屢々事態は一層悪く、得られた

混合物は不安定性を示し、多くの場合新たに得られた重合体には希望する性質が完全に失なわれる。個々の例としては、ポリエチレンはポリステレンと非相容性であり、これ等両者の混合物は各々のホモ重合体のいずれよりもその物理的性質は劣っている。この失敗は最初混合方法が不適当であることに歸せられていたが、結局その失敗は単にそれらの固有する非相容性に基づくものであるとの結論に達した。今日でもこの解釈は正しいと信じられているが、このような非相容性なる一般的性質については今日でもいづれか不明確の点が残っている。極性も一つの因子と考えられており、即ち2種の極性重合体は極性重合体と非極性重合体とのものよりも一層相容性がある傾向を有する。又2種の重合体が相容性である場合には、これら重合体は構造上及び組成上ある程度同様でなくてはならない。更に、特殊の2種の重合体では、それらのある範囲内の比率割合に於てのみ相容性であり、その範囲外では非相容性であるものがある。

2種の重合体間の非相容性の事実は一般に認められている所であるが、多数の重合体の組合された有利な性質を単一の生成物中に総合させる方法を案出するのは極めて興味のあるところである。

この目的のために想到された一方法としてはブロック又はグラフト共重合体を製造することにあると考えられた。この方法では、一般に互に非相容性である2種の異なる重合体セグメントを化学的に結合せしめて一種の強制された相容性を付与する。このような共重合体では各重合体セグメントはその独自の重合体性質を保持し続ける。即ちブロック又はグラフト共重合体は多くの場合、通常ホモ重合体又は任意の共重合体では見られないような組合された性質を有する。

最近、ダウ・ケミカル・コンパニーに譲渡されたワーク(Waack)による米国特許第8285626号の明細書には制約された分岐構造を有するグラフト共重合体の製造法が記載さ

込まれたグラフト共重合体を製造する方法を考察することが高度に望まれる。

更にアール・ワーク等の「ポリマー(Polymer)」第2巻、第865～866頁、1961年及びアール・ワーク等のJ.Org.Chem 第82巻、第8895～8899頁、1967年のような文献に、ビニルリチウムは最もゆつくりしたアニオン性重合開始剤の一つであることが認められ、明らかに記載されている。ビニルリチウムの特徴であるゆつくりした開始剤はスチレンを重合させるために使用した場合、スチレンアニオンの<sup>生長</sup>の全面的速度がビニルリチウム開始剤のそれに対する比率により広い分子量分布を有する重合体が形成される。換言すれば、形成される重合体の分子量分布は、<sup>生長</sup>するアニオン性重合体の種類の有効反応性に対する開始剤の有効反応性により、即ちスチレンアニオンに対するビニルリチウム開始剤活性によつて決まる。従つて米国特許第8285626号明細書記載の実施の態様に従つても均質な分子量を有する

特開昭51-125186(6)

れている。そこには、先ずビニル金属化合物をオレフィン系単量体と反応せしめてビニル末端プレポリマーとなしグラフト共重合体を製造し、更にプロトン化及び触媒除去の後、プレポリマーを重合触媒と共に不活性溶剤中に溶解し、次いで反応性ビニル基を有する他の重合体と反応せしめるか又は遊離基条件のもとに他のビニル単量体と反応せしめることが記載されている。

これら共重合体の製造上に於けるその反応の成行きに就いての制限は機械的のものである。即ち、主軸鎖に沿つた側鎖の間隔及び不規則の大きさを有する可能性がある側鎖の制限については何の方策もない、従来法に於ては制御が機械的であるので、即ち末端α-オレフィンのプレポリマーをアクリロニトリル又はアクリレート単量体と共に使用するので、遊離ホモ重合体の複雑な混合物が得られる。

上記考察からして、遊離ホモ重合体の複雑な混合物の生成を最少ならしめ及び重合体の側鎖及び主軸鎖の有利な性質を単一生成物中に組み

側鎖を持つグラフト共重合体を得ることは出来ない

米国特許第8890206号及び第

8514500号明細書には遊離基性及びイオン重合の重合体を、重合性単量体と共重合し得るとの記載がある官能基を以て停止せしめる方法が記載されている。これら上記特許に記載されている末端官能基を有するプレポリマーでも矢張り広い分子量分布を有するものしか得られないと考えられ、従つて化学的に結合された相分難熱可塑性グラフト共重合体は生成され得ない。

本発明は主軸鎖重合体の複数個の中断されていない反復単位並びに主軸重合体鎖につき化学的に結合され主軸鎖に共重合した側鎖を形成する本質上線状の重合体である演进的に共重合した部分を少なくとも1個含み且つ各々の重合体側鎖は本質上同一分子量を有し及び各重合体側鎖は唯1個の主軸重合体に結合されている共重合体主軸を含む熱可塑性グラフト共重合体の製





量体の相応する反応性の比率に従つて重合する。

下記に説明する如く、本発明によるグラフト共重合体の有する組合された卓越する有利の性質は、中断されていない共重合体主軸鎖及び制限された分子量を有し及び狭い分子量分布を有する積分的に共重合した鎖状側鎖の大きいセグメントによるものである。

本明細書に於て鎖状（直線状）なる語は例えば架橋結合を有しない重合体主軸鎖に相当するような慣用語として使用する。

本質上均一の分子量を有する側鎖重合体には、下記の如く、総べてアニオン重合を行ない得る単量体のアニオン重合によつて得られた本質上鎖状の重合体及び共重合体が含まれる。側鎖重合体は主軸鎖重合体と異なるのが望ましい。

本発明によるグラフト共重合体の側鎖重合体のセグメントの少なくとも1個は相当する重合体の有利な性質を明らかに示すような充分な分子量を有するのが望ましい。換言すれば、ガラス転移温度（ $T_g$ ）のような側鎖重合体の物理的

特開 昭51-125186(d)  
性質が明らかに示されているべきである。従来技術に公知の如く、重合体の物理的性質を達成するために必要な重合体側鎖のセグメントの平均分子量は一般に約5,000ないし約50,000である。

本発明による熱可塑性グラフト共重合体の有する異例の及び改善された物理的性質から徴して、本質上均一の分子量を有する単官能性により結合された重合体側鎖は、分離主軸鎖共重合体から相当する側鎖重合体の相互溶解性の域を表わすガラス変域（ドメイン）として知られているものを形成する。

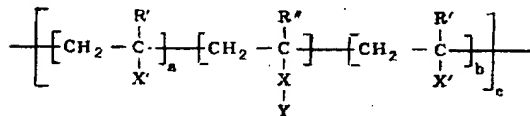
第1図は法線応力歪み性質対ポリエチレン中に組込まれたポリステレンマクロマー百分率を示す。

第2図は法線弾性率及び熱偏向対ポリエチレン中に組込まれたポリステレンマクロマー百分率を示す。

簡単に述べると、本発明による化学的に結合された相分離熱可塑性グラフト共重合体を製造

するには先ず最初本質上均一の分子量を有する一官能性リビング重合体の形の側鎖を製造する。次にリビング重合体は、例えば重合性オレフィン又はエポキシ基のような反応性重合性基を含みながらおハロゲンを含有する化合物又はリビング重合体に対して反応する部分を有し且つ例えば無水マレイン酸のようなカルボアニオンと優先的には反応しない重合性部分を含む化合物と反応させて停止される。次いで末端単官能性リビング重合体は主軸単量体と重合され重合体側鎖は主軸重合体中に積分的に重合された化学的に結合された、相分離熱可塑性グラフト共重合体が形成される。

主軸共単量体としてのエチレン系不飽和単量体から得られる化学的に結合された、相分離熱可塑性グラフト共重合体は一般に次の構造式に相当する：



〔式中  $\text{R}'$  及び  $\text{R}''$  は各々水素原子、低級アルキル、シクロアルキル及びアリール基より選んだものであることを示し； $\text{X}$  及び  $\text{X}'$  は各々水素原子、アルキレン基（即ち  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  にして、ここに  $x$  は正の整数を示し、この際  $\text{X}'$  中の末端メチレン基は水素原子であるか又は低級アルキル基即ちメチル基、ハロゲン原子等を示し、 $\text{X}$  の場合は主軸重合体は側鎖重合体と結合する）、飽和エステル基（即ち  $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$  又は  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$  で示され、ここに  $\text{R}$  はアルキル又はアリール基を示す）、ニトリル（即ち  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ）、アミド基（即ち  $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$  で示さ

れ、ここに  $\text{R}'$  及び  $\text{R}''$  は水素原子、アルキル又はアミン（即ち  $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$  にして、 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$  は水素原子、アルキル又はアリール基を示す）、イソシアネート、ハロゲン原子（即ち  $-\text{O}-\text{R}$  にして、 $\text{R}$  はアルキル又はアリール基を示す）、ハロゲン原子（即ち  $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  又は  $\text{I}$ ）よりなる群から選んだものであり； $\text{X}$  及び  $\text{X}'$  は同一又は異なるものであり得る。しかし  $\text{X}$  がエステルである場合には  $\text{X}$  は、グラフト共重合体を製造するために使用する共単量体の相当す

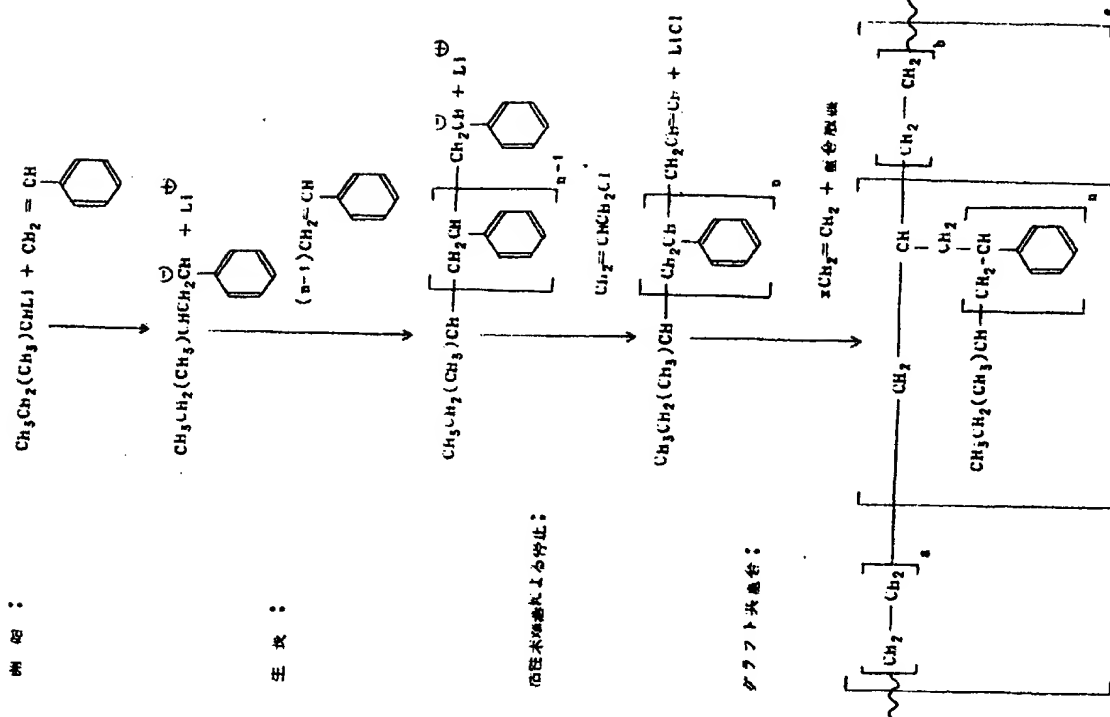
る反応性比率に關して上述した如くエステル、ハロゲンニトリル等の如き官能性基であるべきであり；Yは本質上鎖状重合体又は共重合体を示し、ここに重合体のセグメントの少なくとも1個は夫々の重合体の性質を明らかに示すような充分な分子量、即ち約5,000ないし約150,000、非常に良好なものとしては約5,000ないし約50,000、殊に約10,000ないし約85,000、格別のものとしては12,000ないし約25,000の分子量を有するものであり；a, b及びcは正の整数であつて且つa及びbは各々例えばTmのような主軸中の中断されていないセグメントの物理的性質が明らかに示されるような値、殊に少なくとも約20を示し；cは最低1を示すが、グラフト共重合体の分子量が約2,0000,000より大きくなるような値が望ましい]。

本発明によるグラフト共重合体の形成は、本発明をポリスチレン側鎖及びポリエチレン主軸

鎖を以て例解した下記反応式で示した下記反応を参照することによつて理解を容易ならしめんとする。これら反応式から明らかなように、最初の反応にはポリスチレンのリビング重合体の製造が含まれる。次にリビング重合体は1モル当量の塩化アリルと反応せしめるが、この場合反応は炭素-炭素二重結合のところでは起らず炭素-塩素結合のところでは起る。末端ビニルポリスチレンは以後末端 $\alpha$ -オレフィンマクロマーと呼称するが、このマクロマーは次いでエチレンと共重合せしめてポリエチレンのグラフト共重合体を生成せしめるが、この際ポリスチレンのビニル部分は鎖状ポリエチレン主軸中に複分的に重合される。

逆にリビング重合体を例えばエチレンオキシドのようなエポキシドと反応させてアルコキシドイオンを生成せしめ、次いでこれをハロゲン含有オレフィン、即ち塩化アリルと反応させて末端 $\alpha$ -オレフィンマクロマーとすることも出来る。その本質は末端 $\alpha$ -オレフィンをポリス

チレンの芳香環からなるべく遠いところに位置せしめて芳香環によつて起り得る立体障害を低減せしめることにある。



## リビング重合体の製造

アニオン重合しやすいこれら単量体はよく知られており、本発明に於てはアニオン重合性単量体はいずれも使用することが出来るものである。

る。下記にのみ限定するものではないが、その例を挙げるとステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、ビニルトルエン及びその異性体のような芳香族ビニル化合物；アクリルアミド、N,N-ジメチルアルキルアクリルアミドのようなN,N-ジ低級アルキルアミド；アセナフテン；9-アクリルカルバゾール；アクリロニトリル及びメタクリロニトリル；低級アルキル-、フェニル-、低級アルキルフェニル-及びハロフェニル-イソシアネートが含まれるような有機イソシアネート類；低級アルキレン-、フェニレン-及びトルイレン-ジイソシアネートが含まれるような有機ジイソシアネート類；メチル-、エチル-、n-ブチル-アクリレート及び-メタクリレートが含まれるような低級アルキル-及びアリル-アクリレート及び-メタクリレート；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、ヘキセン等の如き低級オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、オクトイック酸ビニル、オレイン酸ビニル、ステアリン酸ビニル

の如き脂肪族カルボン酸のビニルエステル、安息香酸ビニル、ビニルピリジン類；ビニルピロリドン類；イソプレン及びブタジエンが含まれるジエン類等である。上記の低級なる語は8個又はそれより少ない炭素数を含む有機基を意味する。オレフィン含有単量体としては1分子中もないし12個の炭素原子を含む共轭ジエン類及び最高12個までの炭素原子を含むビニル置換芳香族炭化水素が好ましい。

その他、アニオン重合による側鎖製造のために適する多くの単量体が技術水準で知られている。

これらアニオン重合のための開始剤としては単官能性リビング重合体、即ち一方の末端にのみ反応性を有するアニオンを含む重合体を生成せしめるアルカリ金属炭化水素及びアルコキシド塩はいずれも使用される。これら触媒として適当なものには次式



(式中Meはナトリウム、リチウム又はカリウ

ムのようなアルカリ金属を示し、Rは例えば20個まで又はそれ以上の炭素原子、殊に8個までの炭素原子を含むアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアルアルキル基の如き炭化水素基を示す)

で表わされるリチウム、ナトリウム又はカリウムの炭化水素類が含まれる。アルカリ金属炭化水素の例としてはエチルナトリウム、n-プロピルナトリウム、n-ブチルカリウム、n-オクチルカリウム、フェニルナトリウム、エチルリチウム、第2級ブチルリチウム、第3級ブチルリチウム及び2-エチルヘキシルリチウム等が含まれる。第2級ブチルリチウムは、狭い分子量分布を有する重合体を製造するため重要である速かな開始剤であるので、開始剤として好ましい。ニトリル又はカルボニル官能基を有する単量体を重合させる場合にはカリウム第3級ブチルアルコキシレートのような第3級アルコール類のアルカリ金属を使用するのがよい。

アルカリ金属炭化水素類及びアルコキシレー

ト類は市販のものを入手することが出来又はハロゲン化炭化水素、ハロゲンベンゼン又はアルコール類と適当なアルカリ金属との反応の如き公知の方法で製造することが出来る。

一般に不活性溶剤を、熱の伝導を及び開始剤と単量体との適当な混合を促進させるために使用する。アニオン重合方法に重要な溶剤としてはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、第3級ブチルベンゼン等が含まれる。又n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン及びこれらに類する飽和脂肪族及び脂環族炭化水素も適する。更に例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、テトラヒドロピラン、ジグリム、グリム等のような脂肪族及び環状のエーテルも使用することが出来る。エーテル溶剤中での重合速度は炭化水素溶剤中の場合より速く、そして炭化水素溶剤中に少量のエーテルを添加すると重合速度が速くなる。

開始剤の量は、それがリビング重合体の分子量を決定するものであるからアニオン重合に於て重要な要因である。単量体の量に対して少量の開始剤を使用した場合にはリビング重合体の分子量は多量の開始剤を使用した場合に比して大きい。一般に、使用する添加順序に従つて単量体に開始剤を添加する場合には、有機アニオンの特有の色が持続するまで単量体に開始剤を滴下して添加し、次いで希望する分子量に相当する開始剤の総量を添加することを推奨する。最初に滴下伏に添加することによつて汚染物を破壊するのに役立ち、このようにして重合反応の一層良好な制御が得られる。

狭い分子量分布を有する重合体を製造するためには、一般に各種反応剤のすべてを反応系中に同時に導入せしめるのがよい。この技術を使用することによつて連鎖移動又は停止反応を起すことなく活性末端基に同一速度の単量体の連続的付加による重合体の生長が起る。この操作が完了した後、重合体の分子量は下記式に示さ

れるように単量体の開始剤に対する比で制御する；

$$\text{リビング重合体の分子量} = \frac{\text{単量体モル数}}{\text{開始剤モル数}} \times \text{単量体の分子量}$$

上記式から明らかなように開始剤の濃度が高いと低分子量重合体が形成され、それに反して開始剤の濃度が低いと高分子量重合体が形成される。

反応容器中に仕込む単量体の濃度は大幅に変化することが出来、なおこれは重合熱を消化するための及び得られる粘稠なリビング重合体溶液を適当に混合するための反応装置の性能によつて制限される。反応混合物の重量に基づき50重量%程度又はこれ以上の単量体の濃度を使用することが出来る。しかし、適当な混合を得んとするためには約5%ないし約25%の単量体濃度が好ましい。

上記式及び上記単量体の濃度上の制限から明らかなように開始剤の濃度は臨界的であるが、これはリビング重合体の希望する分子量及び単

特開昭51-125186(12)

量体の相対濃度に従つて変えることが出来る。

一般に開始剤濃度は単量体1モルにつき活性アルカリ金属の約0.001ないし約0.1モルの範囲又はそれ以上であり得る。開始剤の濃度は殊に単量体1モルにつき活性アルカリ金属の約0.01ないし約0.004モルであるのが好ましい。

重合温度は単量体によつて決まる。一般に反応は約-100℃ないし約100℃の温度範囲で行うことが出来る。脂肪族及び炭化水素希釈剤を使用した場合には約-10℃ないし約100℃の温度範囲が好ましい。溶媒にエーテルを使用した場合は約-100℃ないし約100℃の範囲が好ましい。スチレンの重合は一般に室温より稍高い温度で行なわれ、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合は例えば-80℃のような低温で行なわれる。

リビング重合体の製造は不活性溶剤中のアルカリ金属炭化水素開始剤を単量体と希釈剤との混合物に希望する重合温度に於て添加し及び混合物を攪拌下又は攪拌せずに重合が完了するまで放置することによつて行なわれる。逆の方法

としては希望する重合温度に於て希釈剤中の触媒溶液中に重合されているのと同じ速度で単量体を添加して行なり。いずれの方法でも反応系に於てアニオン反応剤を不活ならしめる不純物が存在しない限り定量的にリビング重合体に転換される。しかし上記に指摘した如く、重合体に均一の分子量分布が形成されることを保証せしめるため総べての反応成分を一括に添加することが重要である。

アニオン重合では触媒又は開始剤の接触効果を破壊するような物質を閉め出すように注意深く制限された条件のもとに行なわれなければならない。例えば水、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素及びこれらに類するような不純物である。即ち重合は一般に乾燥した装置中で、無水の反応剤を使用し及び酸素、ヘリウム、アルゴン、メタン及びこれらに類するものの如き不活性雰囲気のもとで行なわれる。

上記リビング重合体は、なお以後の重合をも含む以下の反応に対して反応し得るものである。

即ちスチレンのような追加単量体をリビング重合体に添加すると、新たに重合が起り、単量体スチレンが最早存在しなくなるまで鎖成長が行なわれる。逆に、他の異なるアニオン重合を行ない得る単量体、例えばブタジエン又はエチレンオキシドを添加した場合は、上記リビング重合体はブタジエン又はエチレンオキシドの重合を開始し、その結果得られた究極のリビング重合体はポリスチレンセグメント及びポリブタジエン又はポリオキシエチレンセグメントよりなるものである。

ポリ(スチレン-エチレン)ブロック共重合体は例えば四塩化チタニウムのような周期律表のV-VI族の遷移金属の化合物の存在下リビングポリスチレンをエチレンと接触せしめて製造することが出来る。この技術はプロピレンのような $\alpha$ -オレフィン類にも適用することが出来る。得られた共重合体はなおリビング重合体であつて、本発明の実施の方法に従つて停止せしめることが出来る。

上記した如く、本発明に使用されるリビング重合体は比較的均一の分子量を有していることが特徴であり、即ち得られたリビング重合体の混合物の分子量の分布は極めて狭い。このことは分子量分布が極めて広い典型的重合体に対して著しい対照点である。分子量分布に於ける相異は遊離基重合に依つて得られる市販のポリスチレン（Dow 666u）及び本発明方法に従つたアニオン重合により製造されたポリスチレンのゲルパーミエーションクロマトグラムの分析により殊に明白である。

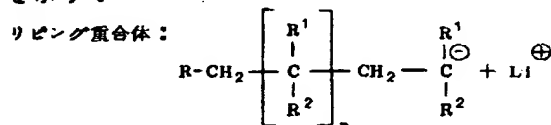
リビング重合体の停止によるマクロマーの製造

本発明に於いて、リビング重合体はハロゲン含有化合物にして更にオレフィン基又はエポキシ又はチオエポキシ基の如き重合性部分を含むものと反応せしめて停止させる。ハロゲン含有停止剤として適当なものとしてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、第2級ブチル、アミル又はヘキシル基の如く8個又はそれより少ない炭素原子数を有するアルキルより

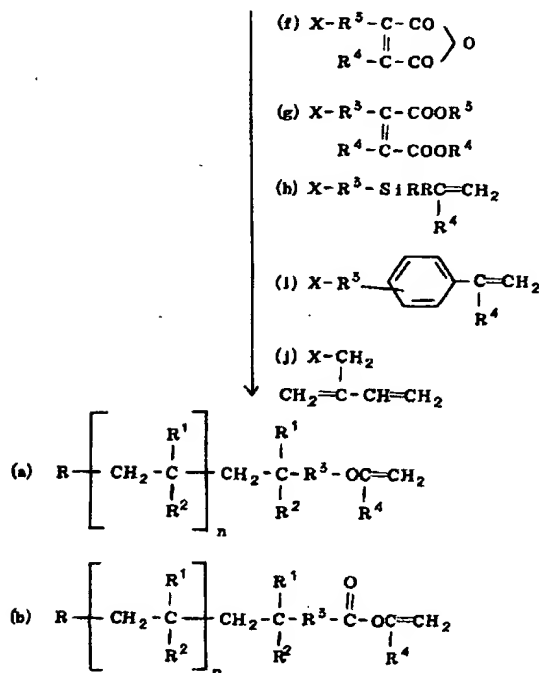
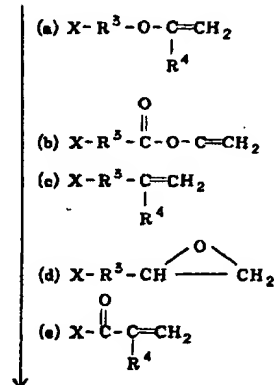
なるビニルハロアルキルエーテル類；ハロアルカノイック酸のビニルエステルにしてそのアルカノイック酸には酢酸、プロピオン酸、ブチリッ酸、ペンタノイック酸又はヘキサノイック酸の如く6個又はそれより少ない炭素原子数を含むもの；ビニルハライド、アリルハライド、メタリルハライド、6-ハロ-1-ヘキセン等の如き6個又はそれより少ない数の炭素原子を有するオレフィン系ハライド；2-ハロメチル-1,8-ブタジエン、エピハロヒドリン、アクリリル及びメタクリリルハライド、ハロアルキル無水マレイン酸のようなジエン類のハライド；ハロアルキルマレイン酸エステル；ビニルハロアルキルシラン；ビニルハロアール；ビニルベンジルクロリド（VBC）の如きビニルハロアルキルアール；プロムメチルノルボルネン、プロムノルボルナンの如きハロアルキルノルボルネン及びエチレン又はプロピレンオキシドの如きエポキシ化合物が含まれる。ハロゲンとしては塩素、フッ素、臭素又は碘素原子であり得

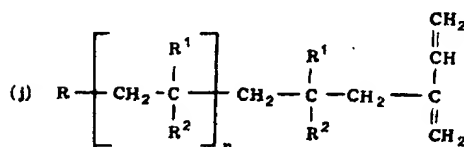
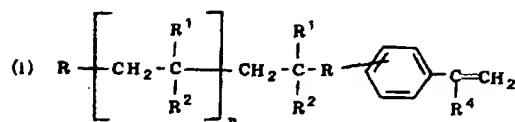
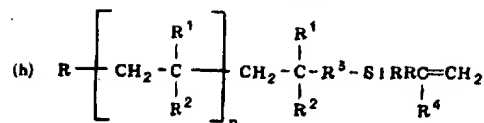
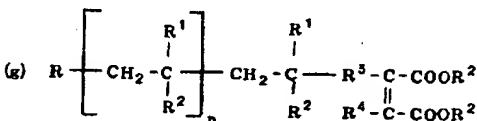
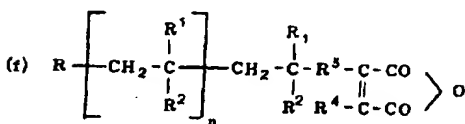
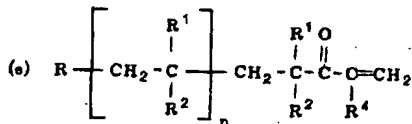
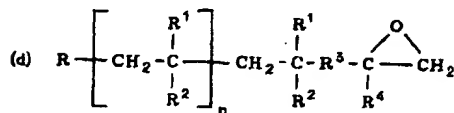
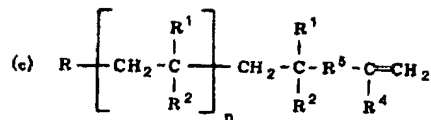
るが殊に塩素がよい。無水マレイン酸又はアクリル又はメタクリル酸無水物のようなオレフィン基又はエポキシ又はチオエポキシ基を有する化合物の無水物も使用することが出来る。

下記の式は本発明方法による典型的停止反応を示す：



**停止剂：**





上記式中 R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及び R<sup>4</sup>は各々水素原子、低級アルキル及びアリール基よりなる群より選んだものである。Rは第2級ブチルのように低級アルキル基がよく；R<sup>1</sup>は水素原子かメチル基がよく；R<sup>2</sup>はフェニル基がよく；R<sup>3</sup>は水素原子か又は低級アルキル基がよく；R<sup>4</sup>は水素原子か又は低級アルキル基がよい。記号 n は重合

2字加入  
1字削除

体の性質が明示されるような正の整数、即ち重合体の分子量が約5,000ないし約50,000、殊に約10,000ないし約85,000、更に好ましくは約12,000ないし約25,000の範囲であるような値を示す。

リビング重合体の停止は上記いずれかの停止剤をリビング重合体の溶液中にリビング重合体が製造される温度に於て単に添加することによつて達せられる。反応は直ちに進行し、収率は理論的である。たとえモル対モル反応に基づいて反応されると雖ども停止剤は触媒の量に過ぎず、過剰量を使用される。

停止反応は適当な不活性のものなら如何なる溶媒中でも行なうことが出来る。一般にリビング重合体を製造するために使用される溶剤系と同じものを使用するのがよい。本発明の好ましい一態様として停止反応をテトラヒドロフランの様な中性エーテル型溶剤を使用するよりもむしろ炭化水素溶剤中に行なうことである。芳香族炭化水素、飽和脂肪族及び脂環族炭化水素の

ような炭化水素溶剤は反応条件に及び生成物質に種々の相異を与えることが判明した。例えば、炭化水素溶剤を使用した場合は、エーテル型溶剤とは反対に、一層高い温度で停止反応を行なうことが出来る。

ある場合には、リビング重合体及びそれを製造するための単量体の性質のために又は停止剤の性質のために、不純物が形成されるようなある種の有害な副反応が起こることがある。例えばある種のリビング重合体のカルボアニオンは停止剤の官能基又は活性水素と反応する傾向を有する。即ち、例えばアクリリル又はメタクリリルクロリドは、塩素原子を有するために停止剤として作用するが、更に又停止された重合体鎖中にカルボニル基を提供し、このカルボニル基は第2の高度に活性を有するリビング重合体によつて攻撃される中心となる。得られる重合体は目的とするものの2倍の分子量を有していたり又はいくらか塩素を含有しているが、このことは、リビング重合体のあるものは第2のリビ

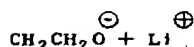
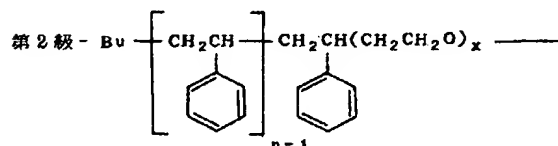
ング重合体又はアクリリル又はメタクリリルクロリドの活性炭化水素の一種との反応で停止されたことを示すものである。

上記問題を解決するための一手段としては反応性カルボアニオンを停止剤の官能基又は活性炭素と反応する感受性を低減せしめることにあることを見出した。リビング重合体を有害な反応に対する作用性を、より少なくするためには、より反応性の低い反応剤で高度に反応性を有するリビング重合体をキャッピング（保護）する方法が好ましい。キャッピング剤として好ましいものの例としては8個又はそれより少ない炭素原子数を有するエチレン及びプロピレンオキシドのような低級アルキルオキシド；ジフエニルエチレン等が含まれる。キャッピング反応により、なおリビング重合体であるが、次いで官能基又は活性炭素を含む停止剤と反応せしめた場合、一層純粋な生成物が得られる。

例えばビニルクロロアルカノレートのような（ジフエニルエチレンは）停止剤を使用した場合優秀なキャッピング剤で

合体にキャッピング剤を添加して行なう。反応は直ちに起る。停止反応の場合の如く、開始剤の量に基き稍過剰モル数のキャッピング剤を使用する。反応はモル対モルの比で行なわれる。

大過剰モルのアルキレンオキシドをリビング重合体と反応せしめた場合2個の重合体ブロックを有するリビング重合体が生成することは容易に理解出来る。ポリステレンセグメント及びポリオキシアルキレンセグメントを有する典型的例を下記に示す：



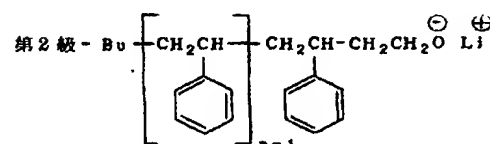
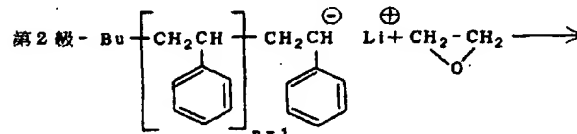
式中xは正の整数を示す。

上記エチレンオキシドでキャッピングした重合体はいずれも、例えばアクリリルクロリド、メタクリリルクロリド、ビニル-2-クロルエチ

特開昭51-125186(13)

あることが判明した。

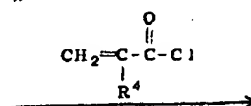
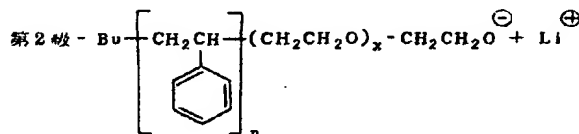
殊に好ましいキャッピング剤はエチレンオキシドのようなアルキレンオキシドである。このものはオキシラン環の破壊と共にリビング重合体と反応する。下記式により典型的のキャッピング反応を示すが、キャッピング剤としてのエチレンオキシドが、開始剤として第2級ブチリチウムを使用しステレンを重合せしめて製造したリビング重合体と反応する場合を示す：



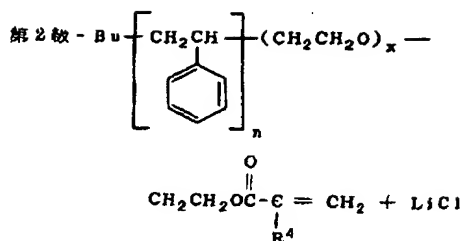
キャッピング反応は停止反応の場合の如く極めて簡単であつて、重合温度に於てリビング重

ルエーテル、クロル酢酸ビニル、クロルメチル無水マレイン酸及びそのエステル、無水マレイン酸（最初、半エステルとなり次いで水でプロトン化される）、アリル及びメタリルクロリド及びビニルベンジルクロリドのような典型的化合物が含まれるようなキャッピングされた重合体のアニオンと反応し得る部分並びに重合性末端基を有する化合物を以て都合よく停止せしめることが出来る。

上記キャッピングされたリビング重合体とアクリリル又はメタクリリルクロリドのいずれかとの反応は下式で説明される。







(式中  $n$  は少なくとも約 50 の正の整数を示し、 $x$  は 0 又は正の整数を示し及び  $\text{R}^4$  は水素原子又はメチル基を示す)。

エピクロヒドリンを停止剤として使用する場合には得られた重合体中には末端エポキシ基を含む。この末端エポキシ基はポリイソブチレン又はポリプロピレンオキシド主軸グラフト共重合体の製造のような場合重合性基として使用することが出来又は多数の公知反応のいずれかを使用して種々のその他の有用な重合性末端基に変換せしめることが出来る。

本発明の他の一態様としてエポキシ又はチオエポキシ基を含む末端重合体はアクリル酸、メタク

ク(ナイロン)を得ることが出来る。末端グリコール重合体はジイソシアネートと反応せしめてポリウレタンを生成せしめることが出来る。ジイソシアネートには例えば平均分子量 400 のポリエチレングリコールと 1 モル過剰のフェニレンジイソシアネートとの反応生成物を使用することが出来る。

本発明の他の一態様に於ては、有機エポキシドはエポキシ又はチオエポキシ末端基を有する末端重合体と共重合される。得られたグラフト共重合体は、その主軸に於て少なくとも約 20、殊に少なくとも約 80 の有機エポキシドの反覆単位の中斷されないセグメントを有することを特徴とする。有機エポキシドとして好ましいものの内にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、シクロヘキセンエポキシド、及びステレンエポキシドのように 8 個若しくはそれより少ない炭素原子を有するものが含まれる。

停止剤としてハロアルキル無水マレイン酸、

リル酸又はマレイン酸ハライドのような重合性カルボン酸ハライドと反応せしめて本質上均一の分子量を有する重合体の重合性末端部分としての  $\beta$ -ヒドロキシアルキルアクリル酸、メタクリル酸又はマレイン酸エステルを製造することが出来る。これらと同じ重合性エステルは末端エポキシ重合体から、先ず重合体を水性水酸化ナトリウムと共に加熱してエポキシ基を相当するグリコールに変換せしめ、次いで適当な重合性カルボン酸又は酸ハライドを以て慣用のグリコールのエステル化を行つて製造することが出来る。

塩基の存在下エポキシ基の水性加水分解によつて得られたグリコールは、例えばグリコール又はジアミンを 1 モル過剰のフタル酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物又はこれらに類するものと重合せしめて得られる高分子ジカルボン酸と反応せしめて共重合体に変換せしめることが出来る。これらの反応は変形せしめてポリステレンブロック又はポリアミドブロッ

又はハロアルキルマレイン酸エステルを使用した場合に、得られた末端基は加水分解によりカルボキシル基に変換させることが出来る。得られたジカルボン酸重合体はグリコール類又はジアミン類と共重合させてグラフト共重合体構造を有するポリエステル及びポリアミドを生成せしめることが出来る。

マクロマーを、それが製造された溶剤から分離し及び更に精製する場合には重合体物質を回収するための業者により使用されている公知の技術を使用することが出来る。これらの技術には(1)溶剤-非溶剤沈殿(2)水性媒中に於ける溶剤の蒸発(3)真空廻転乾燥、噴霧乾燥、冷凍乾燥のような溶剤の蒸発及び(4)スチームジェット凝固等の方法がある。

マクロマーの分離及び回収は本発明に於てはあまり厳密でなくともよい。事実、マクロマーは回収する必要は全くない。換言すれば、マクロマーは一旦形成されれば、若しマクロマー製造容器中の溶剤及び物質が触媒に毒作用を与え

ないか又はグラフト共重合過程に有害となるように作用しない場合には適当な単量体及び重合触媒と共にマクロマーが製造された同一系中でグラフト共重合に供される。即ち、マクロマー製造に於ける反応容器系の溶剤及び精製についての賢明な選択を行なうことにより結局本発明によるグラフト共重合体の製造が大いに節約されることになる。

上記指摘したように、マクロマーは結局主軸重合体中に積分的に重合されてグラフト共重合体の側鎖となるものであり、狭い分子量分布を有していなければならない。マクロマーのよりの重合体の分子量分布を測定する方法に公知技術として知られている。これら公知の方法を使用して重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )及び数平均分子量( $\bar{M}_n$ )を測定してマクロマーの分子量分布( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )を求めることが出来る。マクロマーは最高の官能性を有するためには殆んどポアソン分子量分布に近い値を有するか又は實際上単分散でなければならない。新規マクロマーの

$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ の比は約1.1より低い値であるのが好ましい。本発明に<sup>(使用する)</sup>マクロマーは上記のよりの製法で行なうため上記の狭い範囲の分子量分布及び純粋度を有する。即ち、マクロマーを製造する一連の各々の段階はグラフト共重合体の有利な性質が最高に得られるように忠実に製造されるよう行なうことは重要なことである。

本発明<sup>に</sup>先立つて、鎖状主軸を合成し、次いでこの主軸に生長重合体鎖又は形成重合体鎖をグラフトせしめてグラフト共重合体が製造されている。しかしこれらの方法では高価な設備を必要とし、しかも更に精製処理しないかぎり性質の劣つた生成物の混合物が得られるにすぎない。追加的の工程条件及び特殊の装置を使用するため、これらの方法は経済的に実行不可能である。

たとえ公知技術によるグラフト共重合体のあるものは本発明によるグラフト共重合体に似ているようなものがあるが、これらは本発明とは重大な相異を有する方法で製造されたからばか

字加入  
文字加除

字訂正

りでなく、本発明によるグラフト共重合体の用り下つた重合体鎖は均一の、最も短い長さのものであり各々主軸鎖中の積分部分を構成しているものであつて本発明によるグラフト共重合体は公知のものとは全く異つた構成を有するものである。更に本発明によるグラフト共重合体の主軸にはある最低長さを有する重合体セグメントを含んでいる。即ち本発明によるグラフト重合体は、そのマクロマーは主軸重合体の重合体セグメントの間に挿入されているものであつて、単に主軸重合体に任意に附加したものでなく、構造上全く異つたものである。これらの特徴は、これら新規グラフト共重合体にそなわっている有利な性質に著るしく寄与している。

本発明によるグラフト共重合体は、先ず用り下がる重合体鎖(末端重合性リビング重合体)を合成し、次いで主軸重合体が形成されている間、重合体鎖の末端部分を第2の単量体と共重合させて製造する。

本発明の実施に従うことにより、本質的に純

粋であり、分子量及び分子量分布が高度に統制され且つ例えば遊離基反応、カチオン性、アニオン性反応、チーグラ-接触及び縮合のようないずれの共重合反応機構にも適する適当な反応性を有する末端基を有するマクロマーが得られる。即ち、反応性基は、慣用の手段で及び現行の重合装置を使用して低価格単量体との容易な共重合のためのものに選択することが出来る。

マクロマーと第2の反応性単量体を以てする共重合はグラフト様の構造であり、そのペンダント鎖はその分子量及び分子量分布は別の独立した合成によるもので予め決定されているものである。主軸に沿う側鎖重合体の分布は共単量体の反応性の比率で制御される。

マクロマーの反応性末端基は第2の単量体と共重合されるのであるから、それは主軸重合体の積分部分となる。即ちマクロマーの重合性末端基は主軸重合体の大きなセグメントの間に挿入される。

本発明はグラフト共重合体の構造を制御する

ための手段を提供するものである。なお詳述すれば、グラフト共重合体の構造の制御は下記手段のいずれか又は総べてによつて達せられる：

(1) 共重合反応中のマクロマーと第2の単量体との反応性の比率を決定することによつてホモ重合体で汚染されない純粋なグラフト重合体を製造することが出来、

(2) マクロマーと第2の単量体との共重合反応中単量体の添加速度を制御することによつて、重合体構造中の側鎖同志の距離を制御することが出来、及び

(3) マクロマー製造のアニオン重合段階に於てグラフト鎖の大きさを予め決定し、制御することが出来る。

停止剤を適当に選ぶことにより、共重合の総べての機構が制御された相分離グラフト共重合体の製造に使用することは業者にとつて明白のことである。

上記に言及した如く、本発明による化学的に結合された相分離グラフト共重合体は、少なく

クロル酢酸ビニル等のようなビニルエステル；マレイン酸及びフマル酸無水物及びこれらの酸及びエステルのようなビニリデン基含有ジカルボン酸無水物及びこれらの遊離酸及びエステルが含まれる。

$\alpha$ -オレフィン及びスチレン末端マクロマーとの共単量体として重要なビニリデン型化合物のうちで格別に重要な種類のものには、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、スチレン、8-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ヘキセン及びシクロヘキサンのようなビニルオレフィン性炭化水素が含まれる。又ブタジエン、イソプレン、ビベリレン及びその他の共轭ジエン類の如きブタジエン-1,8炭化水素類並びにその他の例えばジビニルベンゼン及びメチレン、エチレン、ポリエチレングリコール及びポリアリルシユークローズの如き共轭及び非共轭ポリオレフィン単量体の如き少なくとも1個のビニリデン基を含むポリオレフィン系物質も共単量体

とも1個のビニリデン基  $\text{CH}_2=\text{C}-$  を含むビニリデン型化合物、殊にビニリデン基の遊離価のうちの1つに水素原子が付加された特有の  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  基を含むビニリデン型化合物を含むいずれのエチレン性不飽和単量体と好適に共重合する。上記指摘した如く、共重合は単に末端基と共単量体との相対的反応性比率によつてのみ決まる。

共単量体として使用されるエチレン性不飽和化合物として好ましいもののうちのいくつかの例を挙げると、これらにはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸及びメタクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド (NNDMA) のようなアクリル酸、そのエステル、アミド及びニトリル類；塩化ビニル及び塩化ビニリデンのようなビニルハライド類；シアン化ビニリデン (1,1-ジシアノエチレン) のようなビニルシアニド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及び

として使用することが出来る。

エチレン性不飽和共単量体として最も好ましいものはアクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、シアン化ビニリデン、アクリロニトリル；及びエチレン、プロピレン、スチレンの如き炭化水素単量体；及びブタジエン及びイソプレンの如き共轭ジエン類の如き市販で入手出来及び広く使用されている単量体である。

本発明の実施上重要な上記エチレン性アリル不飽和共単量体には更に、本発明の重合体マクロマーとの結合又は段階重合に際して共重合し得る共単量体も含まれる。これに関して重合性クロマーは結合反応を容易ならしめるために必要な適当な末端基を含むことが出来る。例えば、エピクロルヒドリンで停止せしめたりビング重合体にはエポキシ末端基を含み、これは酸化に際して  $\begin{smallmatrix} \text{OH} & \text{OH} \\ | & | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$  基に変換される。この隣接ヒドロキシ基はアジピン酸、無水フタル酸、無水

マレイン酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸等の如き多塩基性酸及び酸無水物と共重合してポリエステルを形成し；ポリホルムアルデヒド、尿素ホルムアルデヒド、アセタルデヒドの如きアルデヒドと共重合してポリアセタルを形成し；ポリインシアネート及びポリインシアネートプレポリマーと共重合してポリウレタンを形成し；及びシロキサンと共重合してポリシロキサンを形成する能力を有する。ハロマレイン酸無水物又はハロマレイン酸エステル末端基リビング重合体は慣用の加水分解により末端カルボキシル基に転換される。得られたジカルボン酸末端基重合体はグリコール類と共重合してポリエステルを又はジアミンと共重合してポリアミドを形成することが出来、これらはいずれもグラフト共重合体構造を有す。逆に重合体の無水マレイン酸又はエステル末端基はグリコール類又はジアミン類との縮合重合に使用することが出来る。本発明による隣接ヒドロキシ又はカルボキシル末端重合体は又エポキシ化合物及

びエチレンイミンのようなイミン化合物とも共重合させることが出来る。重合体主軸中の側鎖の配置はマクロマーの末端基及び共単量体の反応性による。

本発明に<sup>(使用する)</sup>よるマクロマーは貯蔵に際して安定であり、障害となる程のホモ重合は起らない。更にマクロマーは末端二重結合又は反応性末端基により共重合するが、マクロマーセグメントの重合体へのグラフト反応によつて重合体主軸中に組込まれることはない。

上記に示した如く、本発明に<sup>(使用する)</sup>よるマクロマーは市販のビニル単量体と、相対的反應性比率によつて決定する予期し得る条件のもとに共重合する。下記に共重合式を示す：

$$(1) \quad \frac{dM_1}{dM_2} = \left[ \frac{M_1}{M_2} \right] \left[ \frac{r_1 M_1 / M_2 + 1}{\frac{M_1}{M_2} + r_2} \right]$$

$M_1$ が非常に低いモル濃度の場合には簡単な下記近似式とすることが出来る：

$$(2) \quad \frac{dM_1}{dM_2} \sim \frac{M_1}{r_2 M_2}$$

即ちマクロマー ( $M_1$ ) の他の単量体 ( $M_2$ ) との共重合は単に  $r_2$  の値及単量体供給組成で表わされる。(2)式を書き換えると：

$$(3) \quad r_2 = \frac{dM_2/M_2}{dM_1/M_1} = \frac{M_2 \text{ 転換率 } \%}{M_1 \text{ 転換率 } \%}$$

反応性比率  $r_2$  は単独の共重合試験に於ける比較的転換率の資料から算定することが出来る。マクロマーの予知し得る及び制御し得る反応性のこの概念はここに確立された。種々の末端基を有する本発明によるマクロマーとの市販の単量体の反応性は反応性比率  $r_2$  の<sup>(適用)</sup>予知し得る文献値と相互関係があることが示された。

本発明方法は主軸重合体中に単量体を組込させるためにあらゆる型の重合性単量体の使用を可能ならしめ及び制御された分子構造を有する及び主軸と、親水性及び疎水性セグメント、結晶性及び非晶質セグメント、極性及び非極性セグメント、大幅に異つたガラス転移温度を有す

るセグメントのように異なる性質を有するグラフトセグメントとのグラフト共重合体を始めて設計し及び造ることに成功したものであるが、これに反してSDAターブロック共重合体に基く先行技術ではガラス状ポリステレンブロックとゴム状ポリジエンブロックとの非相容性に制限されている。

重合性マクロマーの共単量体との共重合は、その割合が広い範囲に於いて行なうことが出来る。一般的に言えば、グラフト共重合体性質に<sup>(効果が得られる)</sup>顕著な影響が及ぼされないように各主軸重合体に対して少なくとも1個の均一の分子量を有する側鎖重合体が化学的に結合されるのが保証されるように充分量のマクロマーを存在せしめるべきである。重合性マクロマーの分子量は一般に重合性共単量体の分子量より大きいから、比較的少量の重合性マクロマーを使用することが出来る。しかし化学的に結合された相分離熱可塑性グラフト共重合体は、本発明による重合性マクロマーを最高約95重量%まで又はそれよ

り多く含む混合物を共重合せしめて製造することが出来るが、重合性マクロマーを最高約85重量%含む混合物の方が好ましい。換言すれば、本発明による樹脂状の熱可塑性の、化学的に結合された相分離グラフト共重合体には(1)狭い分子量分布(即ち $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が約1.1より低い)を有する重合性マクロマー1重量%ないし約95重量%及び(2)上記に規定した如き共重合性共単量体99重量%ないし約5重量%が含まれる。

重合性マクロマーは上記照会した共単量体と、特殊のマクロマー、その末端基及び使用する共重合体に適する塊状、溶液、水性懸濁体及び水性エマルジョン系中で共重合する。触媒を使用する場合には、触媒に適する重合環境を使用すべきである。例えばベンジルパーオキシドのような油溶性又は溶剤溶性パーオキシドは一般に、重合性マクロマーをエチレン性不飽和共単量体と塊状で、例えばベンゼン、シクロヘキサン、ヘキサン、トルエン、キシレン等のような有機溶剤中又は水性懸濁体で重合させる場合に

効果的である。ナトリウム、カリウム、リチウム及びアンモニウムパーсульフェート等の如き水溶性パーオキシドは水性懸濁体や水性エマルジョン系中で有効である。エチレン性不飽和末端基及びポリスチレン、ポリイソブレン又はポリブタジエン反復単位を有するような重合性マクロマーの多くのものは、その共重合に於て乳化剤又は分散剤を水性懸濁系中に於て使用することが出来る。これらの系中に於ては、水に不溶性の重合性マクロマーを炭化水素の如き適当な溶剤の少量に溶解して使用することによつて有利な特殊効果が得られる。この新規技術により共単量体は溶剤中のマクロマーと溶剤-重合体系を取り囲む水性系中で共重合される。勿論重合触媒は重合系の有機相中に可溶性のものが選ばれる。

前述の如く、本発明方法に於てはその共重合工程に種々の異なる触媒系を使用することが出来る。共重合に使用される特殊触媒系は供給する単量体及びマクロマー上の特殊末端基に従つ

て変更することが出来ることは業者にとつて明白のことである。例えば酢酸ビニル末端基を有するマクロマーを使用する場合には一般に遊離基触媒系を使用することにより最良の結果が得られる。他方、アリル又はメタリル末端マクロマーか又はエポキシ末端マクロマーかいずれを使用する場合も、イソプレン単量体供給を使用する共重合の場合はカチオン重合技術を使用することによつて最良の効果が得られる。マクロマー上の特殊重合性末端基は相対的の反応性比率のために使用する共単量体供給によつて影響されるから、通常個々の単量体に使用される重合機構が用いられる。例えばエチレンは遊離基、カチオン及び配位重合条件のもとに重合し；プロピレン及び高級 $\alpha$ -オレフィン類は配位重合条件のもとにのみ重合し；イソプレンはカチオン重合条件に於てのみ重合し；ジエン類は遊離基、アニオン及び配位重合条件により重合し；スチレンは遊離基、カチオン、アニオン及び配位重合条件のもとに重合し；塩化ビニルは遊離基及

び配位重合条件のもとに重合し；塩化ビニリデンは遊離基重合条件のもとに重合し；フッ化ビニルは遊離基条件のもとに重合し；テトラフルオルエチレンは遊離基及び配位重合条件のもとに重合し；ビニルエーテル類はカチオン及び配位重合条件のもとに重合し；ビニルエステル類は遊離基重合条件のもとに重合し；アクリル酸及びメタクリル酸エステルは遊離基、アニオン及び配位重合条件のもとに重合し；及びアクリロニトリルは遊離基、アニオン及び配位重合条件のもとに重合する。

溶剤、反応条件及び供給速度は共重合過程で使用される触媒系に部分的に影響されることがあることは業者にとり理解されるところである。勿論マクロマーが使用する溶剤系に溶解するかどうかについても考慮する必要がある。しかし、供給する単量体の溶剤系に溶解するかどうかは考慮する必要はない。一般に共重合が形成されている場合のこれら条件のもとに、溶剤から析出されるが、この場合は重合技術上公知の技術

で回収することが出来る。

共重合過程中の温度及び圧は使用する触媒系によつて変化される。即ち遊離基条件下低密度ポリオレフィン主軸を製造する場合は著しく高压が使用される。他方配位型触媒で製造される高密度の本質上鎖状のポリオレフィンは一様に適当な低压のもとに製造される。

エチレン又はプロピレン又はエチレン及びプロピレンの共重合体とマクロマーからのポリオレフィン主軸を有するグラフト共重合体を製造する場合、チーグラ触媒及びネツタ触媒（後者は通常ポリプロピレンに使用される）のような業者にとつて公知の配位型触媒を使用するのがよい。これらはドイツ国ルール、ムールハイムのマックスプランク（Max Planck）インスティテュートの教授ドクター・カール・チーグラ（Karl Ziegler）及びイタリー国ミラノのドクター・ギウリオ・ナッタ（Giulio Natta）によつて研究が發展された。これら触媒は周期律表Ⅳ～Ⅵ属の遷移金属の化合物、触媒及び共

触媒としてのⅠ～Ⅲ属の金属よりの有機金属化合物の相互作用によつて製造される。共触媒はトリアルキルアルミニウムのようなヒドリドイオン又はカルバニオンを与える能力を有する金属ハライド及び金属アルキルのような化合物である。遷移元素の化合物は不完全d-殻を有する構造を持ち及び低原子価であり、金属アルキルと一緒になつて高度極性結合を有する錯塩を形成する。触媒としての上記のこれら元素はチタニウム、クロム、バナジウム、及びジルコニウムがよい。これら原子はその化合物を金属アルキルと反応させることによつて良好なチーグラ触媒が得られる。

例えば四塩化チタニウムのような高次原子価状態にあるこれら遷移金属の化合物はアルキル金属によつて低次原子価状態に還元される。例えば二塩化チタニウムのような低次原子価の遷移金属を含む生成物は直接アルキル金属と反応してヒドリドイオン又はカルボアニオンを有する活性触媒が得られる。遷移金属化合物の還元

が遊離金属にまで進んだ場合には得られた生成物はいずれも例えばニッケル、コバルト、プラチナ又は活性重合触媒のように置換反応の触媒として適する。

本発明方法の共重合過程に使用されるための配位触媒には、チタニウム、ジルコニウム、セリウム、バナジウム、ニオブウム、タンタルム、クロム、モリブデン又はタングステンの1種又はそれより多数の化合物を含み且つ金属の少なくとも1部は3又はそれより小の、殊に2の原子価の状態で存在するか又は多価原子価金属の原子価状態を上記の低原子価状態に還元せしめ得る充分量の還元剤と混合したものが含まれるような触媒系が含まれる。還元剤として適当なものには、グリニヤ試薬、アルキル金属又はアリアル金属、金属亜鉛又は電化列に於て亜鉛より上位の金属及び金属ハライドが含まれる。

よく知られているように、エチレンを鎖状、高密度、高分子ポリエチレンに重合せしめるのに及びその他α-オレフィン類を結晶、立体異性重合体に立体特異重合せしめるのに効果的のチーグラ触媒は一般に不均一系である。

上記の種々のチーグラ触媒はエチレン、例えばプロピレン、1-ブテン、イソブチレン、

1-ペンテン、1-ヘキセン、スチレン、8-メチル-1-ブテン及び4-メチル-1-ヘキセンのような高級 $\alpha$ -オレフィン及びブタジエン及びイソプレンのような共轭ジオレフィンをいずれもほぼ同様に重合せしめる能力を有する。これらは又本発明に<sup>(1)</sup>なるマクロマーと関連してこれら単量体をエチレン及びその他の $\alpha$ -オレフィン類との共重合に使用することが出来る。エチレンの重合と $\alpha$ -オレフィン類の重合との間の相異は高級オレフィン類に於て構造上の規則性を得ることが可能であることである。

一般的に言へば、オレフィン主鎖鎖を有する高密度グラフト共重合体の製造は約1<sup>(2)</sup> (70.307 kg/cm<sup>2</sup>)  
(0.8-1.0 気圧) ないし約1000 psi (70.307 kg/cm<sup>2</sup>)  
(0.8-1.0 気圧) の圧、殊に約1ないし約200 psi (14.061 kg/cm<sup>2</sup>)  
(1.0-1.4 気圧) で行うのがよい。必要あれば圧を窒素ガスで高めることが出来る。

前述の如く使用する溶剤はマクロマーを製造するために使用した溶剤を使用するのが最も便利である。ポリスチレンマクロマーのために重要

な溶剤はポリスチレンを溶解し得るものである。ポリスチレンのための代表的溶剤にはシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デカリン、テトラリン等が含まれる。

共重合反応は、特殊触媒、マクロマー、供給単量体、形成されたグラフト共重合体及び使用する溶剤に従つて、適当とする如何なる温度でも行なうことが出来る。一般に、グラフト共重合は約10°ないし約500°、殊に約20°ないし約100°で行なわれる。

グラフト共重合反応を行うには予じめ定めた量のマクロマーを適当な溶剤に溶解したものを反応容器中に入れるのがよい。その後、重合触媒及単量体を溶剤系中に供給してグラフト共重合体を生成させる。

一般に主鎖重合性物質中に少なくとも約2重量部のマクロマーが組込まれたグラフト共重合体を得るのが好ましいが、さらに約40重量部までのマクロマーが組込まれたものまで有利に得られる。本発明によるグラフト共重合体は、

共に側鎖重合体及び主鎖重合体の最適の物理的性質を得んとするならば、主鎖重合体物質中に約5重量部ないし約20重量部のマクロマーが組込まれるのが好ましい。しかし又、約95重量部のマクロマーが組込まれたグラフト共重合体も得ることが出来、これらも本発明の範囲内にはいる。

適当の量のマクロマーを組込ませる方法としては単に共重合過程に於て使用するマクロマーの適当に秤量した量を添加することによつて達せられる。例えば主鎖重合体中に<sup>(3)</sup>10重量部のマクロマーが組込まれたグラフト共重合体を得んとする場合には、単に供給単量体90重量部に対して10重量部のマクロマーを使用すればよい。

上記略述した方法に従つて、独特の組合された性質を有するグラフト共重合体を得られる。このような独特の組合された性質は、互に非相容性の重合体セグメントを相容性ならしめる新規方法によつて始めて達成されたものである。

これら非相容性セグメントはそれ自身の同種の相中に分離するものである。

本発明による化学的に結合された相分離グラフト共重合体は微視的に主鎖重合体相(マトリックス)中の一相(ドメイン)として高分子側鎖が制御されて分散している。マクロマー側鎖ドメインは主鎖重合体の大セグメント間の積分された部分又は挿入された部分であるから、主鎖及び側鎖セグメントのT<sub>g</sub>又はT<sub>m</sub>に大きな相異があるならば、得られたグラフト共重合体は<sup>(4)</sup>21 交叉された重合体性質を有する。分散相の熱力学的の交叉結合を破壊するためには必要とする温度まで上昇せしめればよい。本質上、物理的に交叉結合した(化学的に交叉結合したものに對して)型の重合体は製造することが出来、これは再製造が可能であり、その性質は加硫又は化学的に交叉によるものではなく単に冷却することによつて得られる。

本発明によるグラフト共重合体は従来技術による非相容性重合体の巨視的不透明体及び脆

別な混合物とは全く差別される。本発明によるグラフト共重合体は化学的に結合された分離相を含んでおり、マトリックス重合体中のセグメントの分散は微視的の水準であつてマトリックス重合体の波長以下である。本発明によるグラフト共重合体は従つて透明で、強固で真に熱可塑性である。

本発明の態様としてポリスチレンの有利な性質とポリエチレンの有利な性質を組合せることが含まれているが、この両重合体は互に非相容性であり、そしてこれら重合体の単なる物理的の混合物は強度が非常に弱く、使用することが出来ない。これらの有利な性質を組合せるためには個々の異なるセグメントは比較的大きなセグメントとして存在する必要がある。ポリスチレンの性質は、重合体が本質上少なくとも約20の反復単量体単位よりなるに至るまで顕著に表われて来ない。この同様の関係は本発明によるグラフト共重合体中に存在する重合体セグメントにも当嵌り、即ち若しポリスチレンセグ

メントを含むグラフト共重合体がポリスチレンの有利な性質の特徴を有するならば、これらポリスチレンセグメントは各々が本質上少なくとも約20個の反復単量体単位よりなる筈である。この最小単位の重合体セグメントの物理的性質間の関係は本発明に関するすべてのグラフト共重合体の重合体セグメントに適用される。一般に最小単位の重合体セグメントが、本発明によるグラフト共重合体中に於てもその重合体の物理的性質の発現を伴っている場合には、その重合体は約20個の反復単量体単位よりなることを示す。既に上述した如く、共重合体主鎖及び側鎖の両セグメントは本質上約80個以上の反復単量体単位よりなる。しかし、よく知られているように、ポリスチレンのような重合体の高度に有利な性質は、一般にその分子量が約5,000ないし約50,000、殊に約10,000ないし約85,000、更に好ましくは12,000ないし約25,000である場合に明白に示される。

す字挿入

本発明によるグラフト共重合体の重合体セグメントはそれ自身ホモ重合体性でも又は共重合体性でもあり得る。即ち、本発明によるグラフト共重合体はエチレン、プロピレン及び重合性 $\alpha$ -オレフィン末端基を介する末端ポリスチレンの共重合により製造することが出来る。このようなグラフト重合体の主鎖の中断されていない重合体セグメントはエチレンとプロピレンとの共重合体セグメントである。

20個より少ない反復単量体単位を有する重合体セグメントを含むグラフト共重合体は多くの用途に対して有効ではあるが、少なくとも約20個の反復単量体単位を有する種々の重合体セグメントを含むグラフト共重合体が好ましい。

上記の如く、本発明によるグラフト共重合体は、その製造に使用された特殊単量体並びに特殊なグラフト共重合体中の種々の重合体セグメントの分子量に従つて広い種類の物理的性質を有することが特徴であるが、これらグラフト共重合体はすべて丈夫な、柔軟な独立したフィル

ムとして有用である。これらフィルムは食品用のラップ物質、ペンキ屋の被服、販売のための陳列商品の保護ラップとして使用される。

マクロマー、ポリスチレンのエチレン-プロピレン、イソプレン又はプロピレンオキシド単量体とのグラフト共重合体は加硫ゴムの如く安定な物質であるが、熱可塑性であり再現性を有することが判明した。即ち加硫ゴムのような固有の不利益性を有しない著るしく強度のあるゴム様プラスチックが得られる。本発明によるマクロマーと共重合したゴム形成性単量体は耐衝撃プラスチックのための添加ゴムを分散させるためのアロイ化剤としての追加的用途を有する。

金属性質が合金化により改良される如く重合体性質も同様にアロイ化によつて改良される。ミクロ分散相中に於てプラスチックに相当量の非相容性物質を添加することによつて重合体の全面的性質が改良される。ポリスチレン中に少量の非相容性ポリブタジエンゴムを正しく分散



せしめると高度の耐衝撃性を有するポリスチレンが得られる。このマイクロ分散を得るための秘訣は、非相容性ゴムを混ぜ合わせるための融剤として作用する少量の化学的のグラフト共重合体である。

同様にして、本発明によるマクロマーの共重合体は、総合的新規軸アロイ製、耐衝撃プラスチック、伸展性プラスチック、易加工性プラスチックを可能ならしめるような新規マトリックス中に非相容性重合体を混ぜ合せ又は分散させるための融剤として使用することが出来る。

グラフト共重合体のアロイ化剤としての用途はポリエチレン-ポリスチレン混合物の場合に於て詳しく例解する。よく知られているように、ポリエチレンとポリスチレンとは一緒に混合する場合に非相容性である。しかし本発明によるグラフト共重合体をアロイ化剤として使用する場合にポリエチレンとポリスチレンとの相は都合よく結合される。

例えば、90ないし51重量部の市販ポリエ

チレン(低又は高密度)、10ないし49重量部の市販ポリスチレン及び5ないし30重量部の本発明によるポリスチレン側鎖及びポリエチレン主鎖を含むグラフト共重合体を混合して製造した混合物は自動車のドア内部パネル、けこみパネル、バケットシート背のような自動車部品又はテレビジョンの外装部の製造のために有用である。このような混合物は又発泡機構造物、シート及びフィルム、包装用のコンテナ及び外装物、飲料ケース類、おけ類、玩具の製造のために、家具の成型シート製、ホットモールドイング接着剤及びコンピューター及びマグネティックテープに有用である。

本発明によるグラフト共重合体のアロイ化剤としての応用は、プラスチック混合物が混合物中ポリスチレンとポリエチレンとの細分化された相分離を以て処理される限り公知技術による混合物に対して明確な有利性を提供する。本発明による混合物の強度も又公知技術による混合物よりも改良されている。

上記の如く、マクロマー中のポリスチレンをポリ(α-メチルスチレン)と置き換え、次いでエチレンと共重合せしめると同様のポリマーブレンドが製造される。しかし、これらブレンドは熱安定性を有し、得られたプラスチックを、ゴム含有物質に優る耐酸化安定性を有する熱湯管、熱い場所で使用できるシート類、自動車部品等の製造のために有用である。これらプラスチックは又、ガラス繊維に対して良好な接着性を有するので強化ファイバーガラス及び充填剤へ応用される。多量のポリ(α-メチルスチレン)グラフト共重合体のポリブレンド、即ちポリ(α-メチルスチレン)51~90重量部及びポリエチレン10~49重量部を含むものは高度の衝撃強さ及び高度の弾性率の他に高度の耐熱ひずみ性を示す。これ等プラスチックは種々の工学的応用に有用であり、航空機部品、自動車車体、娯楽用のりもの、器具、歯車、ベアリング等の製造に有用である。

その他本発明によるグラフト共重合体を使用

する有用な混合物として低密度ポリエチレン10ないし49重量部、ポリ(α-メチルスチレン)51ないし91重量部及びポリスチレン0ないし30重量部及びポリエチレン主鎖とポリ(α-メチルスチレン)又はスチレン側鎖を含む本発明によるグラフト共重合体5ないし80重量部を混合したものがある。この混合物はミルで押出すが、得られるプラスチックはコーヒー沸かし、加湿器、強力ランプ、カラーテレビジョンセット、台所レンジハードウェア、混合器、ミキサー及び電気歯ブラシのような器を製造するのに有利であることが判明した。これらプラスチックは又スノーモビル部品及びヘルメットのような娯楽のりもの；歯車、ベアリングのような機械部品；シャワーヘッド、バルブ、附属部品及び浮玉コックのような水道管関係の部品；自動車車庫、スタンプ、芝生撒水器、ステレオテープ又はカートリッジ等を製造するのに有用である。

ガラスファイバー又はその他の物質を添加す

ることによつてプラスチックを強化することは、多くの基体重合体の脆性が貧弱であるので成功するのは困難である。本発明によるマクロマー、特に反応性ポリスチレンを含むものは堅固性を有し、ガラスと容易に結合する。高分子共重合体中に適当にガラスを分散せしめることによつて分散相とガラスとの間の結合度を高めることが出来る。即本発明による高分子グラフト共重合体はガラスファイバーへの強化接着補助物として使用することが出来る。

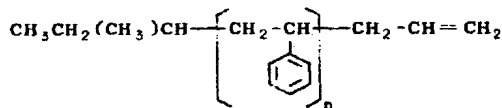
本発明は更に下記諸例により例解するが、これらのみに限定されるものではない。総ての場合に於て、総ての原料は純粋であり及び反応混合物を乾燥状態に保ち及び汚染物を有しないように注意を払わねばならない。例中の部及び量は、特にことわらない限り重量部及び重量%を示す。

均一の分子量を有するマクロマー側鎖の製造

参考例 1

(a) 塩化アリルで<sup>末端化</sup>停止せしめたポリスチレンの製造

駒床中で乾燥する。精製後のメタノール含量は 10 ppm である。膜相浸透圧法で測定した重合体の分子量は 15,400 (理論値: 18,400) であり、分子量分布は非常に狭く、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  は 1.05 以下である。マクロマーは次式の構造を有す:



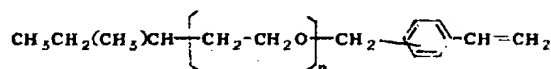
(式中 n は重合体の分子量が 15,400 になるような数値を示す)

(b) 塩化アリルの代りに当量の塩化メタリルを使用し<sup>参考</sup>て例 1 (a) 記載の方法を行ない、メタリル末端ポリスチレンを得た。

(c) スチレンの代りに当量のエチレンオキシドを使用して上記 (a) の方法を行ない結晶ポリオキシエチレンリビング重合体を生成せしめる。リビング重合体はモル当量のビニルベンジルベンゼンを添加して停止せしめ次式

特開昭51-125186(25)

ステンレス鋼製の反応容器に A.C.B 級のベンゼン (チオフェンを含まない) を予じめリンダのモレキュラーシープ及びカルシウムヒドリドで乾燥したも 76.56 部を仕込む。反応容器を 40℃ に加熱し、及び容器中に皮下注射器を以てジフエニルエチレン 0.015 部を添加する。次に反応容器中にヘキサン中の第 2 ブチルリチウムの 12.1% 溶液を持続性橙黄色の保持される迄滴下して加え、次いで第 2 級ブチルリチウム溶液の追加量 0.885 部 (1.67 モル) を加え、更にスチレン 22.7 部 (218 モル) を 44 分間に渉つて添加する。反応温度は 36~42℃ に保つ。反応混合物に塩化アリル 0.127 部を添加してリビングポリスチレンを停止せしめる。α-オレフィン末端ポリスチレン-ベンゼン溶液をメタノール中に添加して生成した重合体を沈殿せしめると、重合体は溶液から析出される。α-オレフィン末端ポリスチレンは循環空気雰囲気乾燥器中で 40~45℃ に於て乾燥し、次いで痕跡量のメタノールを除くため流



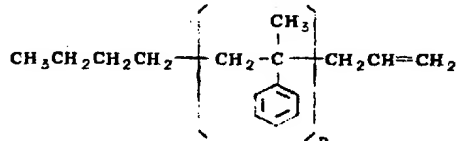
の重合体を得た。

参考例 2

塩化アリルで<sup>末端化</sup>停止せしめたポリ(α-メチルスチレン)の製造

テトラヒドロフラン 2500 ml 中の α-メチルスチレン 472 g (4.0 モル) の溶液にヘキサン中の n-ブチルリチウムの 12% 溶液を滴下して添加し、淡赤色が持続されるまで同滴下処理を行なう。更に上記 n-ブチルリチウム溶液の追加量 30 ml (0.0883 モル) を添加して鮮赤色を呈せしめる。次いで混合物の温度を -80℃ に低下せしめ、同温度に 30 分放置した後、これに塩化アリル 4.5 g (0.06 モル) を添加する。直ちに赤色は消失しリビング重合体の停止が示される。得られた無色の溶液をメタノール中に注加して α-オレフィン末端ポリ(α-メチルスチレン)を析出せしめる。このものは蒸気相浸透圧法で平均分子量 11,000

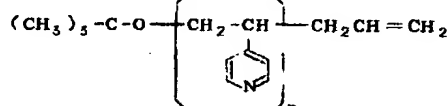
(理論値：12,800)を示し、及び分子量分布は非常に狭く、即ち $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は1.05より低い。得られたマクロマーは次の構造式を有す：



(式中nは重合体の分子量が11,000となるような数値を示す)

上記例2(a)の方法に於てn-ブチルリチウム<sup>2</sup>の代りに当量のカリウム第8級ブチルアルコキシレート<sup>2</sup>の溶液を使用し及びα-メチルステレン<sup>2</sup>の代りに当量の夫々

(b) 4-ビニルピリジンを使用し、モル当量の塩化アリルで停止せしめ次式



の構造を有する重合体を得られ、及び

(c) メタクリロニトリルを使用し、モル当量

の構造を有する重合体を得られた。

#### 参考例3

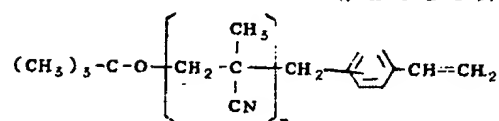
クロル酢酸ビニル<sup>2</sup>で<sup>2</sup>停止せしめたポリスチレン<sup>2</sup>の製造

シクロヘキサン2500ml中の1滴のジフェニルエチレンの溶液を、淡赤色の持続するに至るまで、これにシクロヘキサン中の第2級ブチルリチウムの12%溶液を滴下して処理し、次いで第2級ブチルリチウムの追加的量18ml(0.024モル)を添加し、更にステレン812g(8.0モル)を添加する。重合混合物の温度を40℃に80分間保つた後、ジフェニルエチレン8ml(0.040モル)で処理してリビングポリスチレンをキャッピング処理し、次いでクロル酢酸ビニル6ml(0.05モル)で処理して停止せしめる。生成した重合体は、シクロヘキサン溶液をメタノールに添加して沈殿せしめ及び濾過して分離する。平均分子量数値は蒸気相浸透圧法により12,000(理論値：18,265)を示し、分子量分布も非常に狭く、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は

0.95

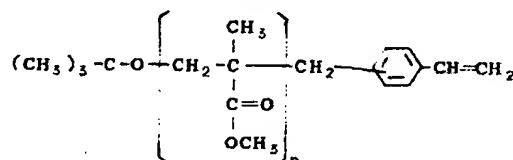
特開昭51-125186(公)

のビニルベンジルクロリドで停止せしめ次式



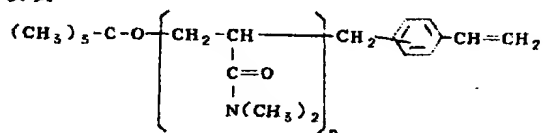
の構造を有する重合体を得られ、及び

(d) メチルメタクリレートを使用し及びビニルベンジルクロリドで停止せしめ、次式

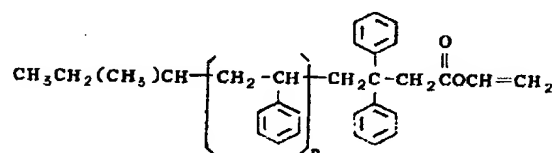


の構造を有する重合体を得られ、及び

(e) N,N-ジメチルアクリルアミドを使用し及びp-ビニルベンジルクロリドで停止せしめて次式



1.06以下である。得られたマクロマーの構造式を下記に示す：



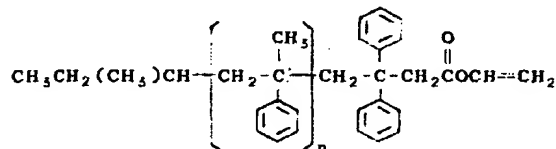
(式中nは重合体の分子量が12,000となるような数値を示す)

#### 参考例4

クロル酢酸ビニル<sup>2</sup>で<sup>2</sup>停止せしめたポリ(α-メチルステレン)の製造

テトラヒドロフラン2500ml中のα-メチルステレン857g(8.0モル)の溶液を、淡赤色が持続するに至るまで、ペンタン中の第8級ブチルリチウムの12%溶液をこれに滴下して処理する。次いで上記第8級ブチルリチウム溶液の追加量15.0ml(0.08モル)を添加すると鮮赤色を呈する。次に混合物の温度を-80℃に低下せしめ及び同温度下に80分後

に於てジフェニルエチレン 5.6 m を添加する。  
得られた混合物はクロル酢酸ビニル 5.0 ml  
(0.04 モル) 中に注加し、及びこのように停  
止せしめたポリ(α-メチルスチレン)はメタ  
ノールを以て沈殿せしめ及び濾過して分離する。  
蒸気相浸透圧法によりその平均分子量は 14280  
(理論値: 12,065) であり、その分子量分  
布は非常に狭い。かくして得られたマクロマー  
は下記構造式を有す:



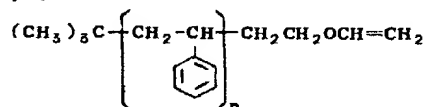
(式中 n は重合体の分子量が 14,280 である  
ような数値を示す)

#### 参考例 5

ビニル-2-クロルエチルエーテルで<sup>末端化</sup>停止せ  
しめたポリスチレンの製造

ベンゼン中のジフェニルエチレン 1 滴の溶液

特開 51-125186 (27)  
を、淡赤色が持続するに至るまで、ペンタン中  
の第 8 級ブチルリチウムの 12 滴溶液をこれに  
滴下して処理し、次いで第 8 級ブチルリチウム  
溶液の追加量 80 ml (0.04 モル) を添加し、  
更にスチレン 812 g (<sup>3.0</sup>0.04 モル) を添加す  
る。重合混合物の温度を 40 °C に 80 分間保つ  
た後、これをビニル-2-クロルエチルエー  
テル 8 ml (0.08 モル) で処理して停止せしめる。  
ベンゼン溶液をメタノール中に添加して生成し  
た重合体を沈殿せしめ及び濾過して重合体を分  
離する。蒸気相浸透圧法で測定してその平均分  
子量は 7,200 (理論値: 7,870) であり、  
分子量分布は非常に狭く、その  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  は 1.06  
以下である。得られたマクロマーは次の構造式  
を有す:

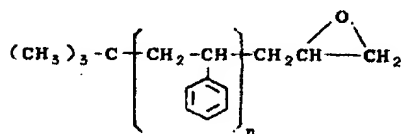


(式中 n は重合体の分子量が 7,200 であるよ  
うな数値を示す)

#### 参考例 6

エピクロルヒドリンで<sup>末端化</sup>停止せしめたポリスチ  
レンの製造

参考例 5 記載の方法でリビングポリスチレンのベ  
ンゼン溶液を製造し及びこれをエピクロルヒド  
リン 1.0 g (0.10 モル) で処理して停止せしめる。  
得られた末端基を有するポリスチレンをメタノ  
ールで沈殿せしめ及び濾過して分離する。その  
蒸気相浸透圧法による分子量は 8,660 (理論  
値: 7,758) であり、その分子量分布は非常に  
狭い。得られたマクロマーは次式の構造を有す:

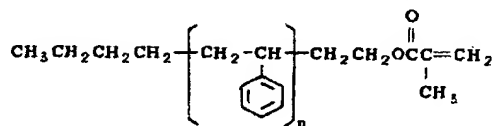


(式中 n は重合体の分子量が 8,660 であるよ  
うな数値を示す)

#### 参考例 7

(a) <sup>末端化</sup>メタクリリルクロリドで停止せしめたポリス  
チレンの製造

ベンゼン 2500 ml 中のジフェニルエチレン  
0.2 ml の溶液を、淡赤褐色が持続するに至るま  
で、ヘキサン中の n-ブチルリチウムの 12 滴  
溶液をこれに滴下して処理する。次いで n-ブ  
チルリチウムの追加量 24 ml (0.081 モル)  
を添加し及びスチレン 416 g (4.0 モル) を  
添加すると橙色を呈す。周囲から冷却し及びス  
チレンを添加する速度を制限して反応中温度を  
40 °C に保つ。上記温度はスチレンを添加し終  
つた後、更に 80 分間保ち、次いで 20 °C に低  
下せしめてエチレンオキシド 4.4 g (0.1 モル)  
を添加すると溶液は無色となる。メタクリリル  
クロリド 10 ml (0.1 モル) と反応させてリビ  
ング重合体を停止せしめる。得られた重合体の  
平均分子量は気相浸透法により 10,000 を示  
す。得られたマクロマーは次式の構造を有する:



(式中 n は重合体の分子量が 10,000 であるような数値を示す)

(b) 上記方法に於てメタクリリルクロリドの代りにアクリリルクロリドを使用するとポリスチレン鎖にアクリル酸エステル末端基が賦与される。

(c) 上記(a)の方法に於てメタクリリルクロリドの代りに塩化アリルを使用して末端アリルエーテルポリスチレンが得られる。

(d) 上記(a)記載の方法に於てメタクリリルクロリドの代りに塩化メタリルを使用して末端にメタリルエーテル基を有するポリスチレンが得られる。

(e) 上記(a)記載の方法に於てメタクリリルクロリドの代りに無水マレイン酸を置換えてマレイン酸半エステル基を末端に有するポリスチレンが得られる。

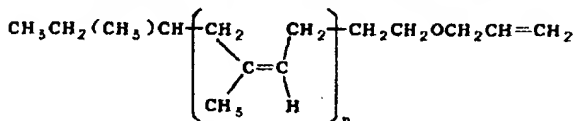
(f) 上記(a)記載の方法に於てメタクリリルクロリドの代りにエピクロヒドリンを置換えてエポキシエーテルを末端に有するポリスチレン

しない) 8.2 ガロン (12.1 ㍉) を仕込む。反応容器を 88~40℃ の温度に加熱して、これにジフェニルエチレン 1.0 ml を皮下注射器を使用して添加する。反応容器中にヘキサン中の第2級ブチルリチウムの 1.4 ㍉溶液を、持続性の橙黄色が得られるまで少し宛添加し (6.0 ml) 次いで第2級ブチルリチウム溶液の追加量 3.44 ポンド (1.580 ㍉) を添加し、更に精製したスチレン 82.5 ポンド (85.2 ㍉) を 1 時間 40 分を要して添加する。反応容器の温度は 88~40℃ に保つ。リビングポリスチレンを、エチレンオキシド 0.28 ポンド (1.26 ㍉) 添加してキャッピング処理を行なうと反応溶液は赤橙色から黄色に変化する。得られたキャップされたリビングポリスチレンはメタクリリルクロリド 2.60 ml と反応させると溶液は非常に淡い黄色となる。末端メタクリレートが付加されたポリスチレンは、この重合体ベンゼン溶液をメタノール中に添加することによつて沈殿せしめると重合体は溶液から析出される。重合体は

特開昭51-125186(28)

を得る。

(g) 上記(a)記載の方法に於てスチレンの代りに当量のイソブレンを及び n-ブチルリチウムの代りに当量の第2級ブチルリチウムを使用して主としてゴム様のシス-1,4-ポリイソブレンが得られる。低 T<sub>g</sub> 値のリビング重合体は第2級ブチルリチウムに基づき当量のエチレンオキシドをキャッピング剤として、次いで 1 モル当量の塩化アリルを添加して停止せしめて、主として下記構造式を有する重合体を得られる:



#### 参考例 8

メタクリリルクロリドで<sup>末端化</sup>停止せしめたポリスチレンの製造

ステンレス鋼製の反応容器に予じめリンデモレキユラーシープ及びカルシウムヒドリドで乾燥した A.C.S 級のベンゼン (チオフエンを含有

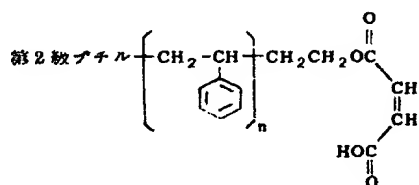
40~45℃ に於て空気循環雰囲気中で乾燥し及び流動床中で痕跡量のメタノールを除去する。重合体の分子量は膜相浸透圧法により 13,400 を示し、分子重量分布は非常に狭く、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  は 1.05 以下である。

#### 参考例 9

無水マレイン酸で<sup>末端化</sup>停止せしめたポリスチレンの製造

ステンレス鋼製の反応容器に予じめリンデモレキユラーシープ及びカルシウムヒドリドで乾燥した A.C.S 級ベンゼン (チオフエンを含有せず) 2.5 ㍉を仕込む。反応容器を 40℃ に加熱してから、ジフェニルエチレン 0.2 ml を皮下注射器を使用して添加する。反応容器にヘキサン中の第2級ブチルリチウムの 12.1 ㍉溶液を少しづつ添加して水続的橙黄色が持続するに至らしめ (0.7 ml)、ここに於て更に第2級ブチルリチウム溶液の追加量 2.28 ㍉を添加し、更にスチレン 42.17 ㍉を 16 分を要して添加する。反応容器の温度は 40~45℃ に保持する。ス

チレンの添加完了の5分後に於てエチレンオキシドを調液用の瓶から水面以下に間歇的に加え溶液を水白色ならしめる。エチレンオキシドの添加が完了してから1時間後に無水マレイン酸のベンゼン溶液20.55 ml(無水マレイン酸溶液は無水マレイン酸84 gを精製ベンゼン550 g中に溶解して製造する)をキャップされたリビング重合体に添加する。無水マレイン酸の添加が終了してから1時間後に反応容器中の内容物を取り出し、メタノール中で沈殿せしめる。得られたマレイン酸半エステルを末端基に持つポリスチレンはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定して約14,000の分子量を有する。得られた重合性マクロマーは次の構造式で現わされる:



ヘキサン中の1.2%溶液17.4 ml(0.02187モル)を添加する。ブタジエンはヘキサン中50℃で18時間重合せしめる。重合した後反応容器中のアニオン性ポリブタジエン溶液の400 mlずつを有蓋瓶中に移す。各瓶中に塩化アリル(0.48 ml、0.00588モル)を注加する。瓶は50℃及び70℃の水浴中にクランプで留め24時間までの範囲処理する。次に各瓶中の試料をメタノール及びイオノール溶液で迅速停止せしめゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分析する。各試料は水白色であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー精査分析は各試料は狭い分子量分布を有することを示した。

・同じ源の、停止剤としての2-クロルブタン(0.4 ml、0.00876モル)でキャッピングされたリビングポリブタジエンからの瓶に於て数種比較試料を調製した。2-クロルブタンで停止せしめて得られた重合体は黄色を呈しており、70℃に24時間放置した後にはゲル

#### 参考例10

塩化アリルで<sup>末端化</sup>されたポリブタジエンの製造 2年11月

C.P.級の1,8-ブタジエン(純度99.0%)を組合せしめ及び内容1パイント(0.47ℓ)のソーダ瓶中に集める。これらの瓶はオープン中150℃で4時間ベーキングを行ない、冷却中は窒素を<sup>通じ</sup>及びブチルゴム及びポリエチレンフィルムライナーを使用して有孔金属王冠で蓋をする。ブタジエンを含むこれら瓶は使用前は研究室用冷凍庫中窒素プレッシャーヘッド<sup>(10 psi)</sup>を<sup>2年11月</sup>耐して-10℃に貯蔵する。反応容器にヘキサン溶剤を入れ、50℃に加熱した後、ジフェニルエチレン0.2 mlを皮下注射器を使用して添加する。次に第2級ブチルリチウムを反応容器中に注射器を使用して滴下して添加して赤色のジフェニルエチレンアニオン色が少なくとも約10~15分持続するに至らしめる。反応容器の温度を0℃に低下さしめ及び重合反応容器中にブタジエン828.0 gを添加し、ブタジエンを半量添加した時分に第2級ブチルリチウムの

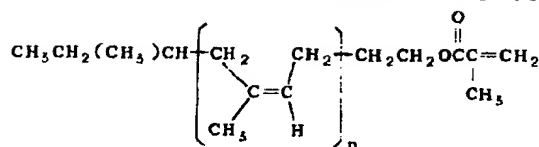
パーミエーションクロマトグラフィー精査により広い分子量分布を有することが示された。2-クロルブタンのアニオン性ポリブタジエンとの反応及び反応生成物は塩化アリル及びアニオン性ポリブタジエン反応及び反応生成物とは異なることは明白である。

#### 参考例11

末端メタクリレートポリイソプレンの製造

内容1ガロン(3.78ℓ)のケムコ(Chemco)ガラスボールに、リンデモレキュラーシーブ及びカルシウムヒドリドで予じめ乾燥した精製ヘプタン2.5ℓを仕込み、これに指示薬としてのジフェニルエチレン0.2 mlを添加し及び反応容器を、第3級ブチルリチウム溶液(ヘキサン中の1.2%溶液)を滴下して添加し、持続性の特徴ある淡黄色が得られるに至らしめて不活性ならしめる。反応容器を40℃に加熱してから、ヘキサン中の第3級のブチルリチウムの1.2%溶液19.9 ml(0.025モル)を皮下注射器を使用して反応容器中に注入せしめ、次いでイソ

ブレン 881.4 g (4.86 モル) を添加する。混合物は 40℃ に 1 時間放置し、次いでリビングポリイソブレンにキヤツピングを施すために反応容器中にエチレンオキシド 0.18 モルを加える。キヤツピング処理されたリビングポリイソブレンは 40℃ に 40 分間保つた後、メタクリルクロリド 0.041 モルを反応容器中に添加してマスクされたリビングポリイソブレンを停止せしめる。混合物は 40℃ に 13 分間保つた後、バキュームストリップパーで溶剤ヘプタンを除く。ポリスチレンのためのゲルパーミエーションクロマトグラフィー精査にもとづき、メタクリレート末端基を有するポリイソブレンをゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分析した結果、その分子量は約 10,000 (理論値: 13,000) であった。得られたメタクリレート末端基を有するポリイソブレンマクロマーは次の構造式を有する:

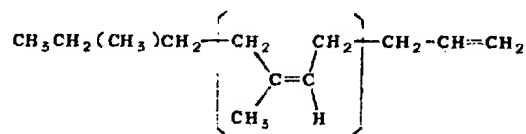


#### 参考例 12

##### 末端 α-オレフィンポリイソブレンの製造

内容 1 ガロン (3.78 ㍉) のケムコガラスボールに、リンデモレキュラーシープ及びカルシウムヒドリドで予じめ乾燥した精製ヘプタン 2.5 ㍉を仕込み、次いで指示薬としてのジフェニルエチレン 0.2 ㍉を添加する。反応容器及び溶剤は第 3 級ブチルリチウム溶液 (ヘキサン中の 12% 溶液) を滴下して添加して特有の淡黄色が持続されるに至らしめて不活性ならしめる。反応容器を 40℃ に加熱した後、第 3 級ブチルリチウム溶液 19.03 ㍉ (0.02428 モル) を反下注射器を使用して反応容器中に注射し、次いでイソブレン 315.5 g (4.63 モル) を添加する。重合は 50℃ に於て 66 分間進行せしめた後、リビングイソブレンに塩化アリル

2.0 ㍉ (0.02451 モル) を添加する。停止されたポリイソブレンを 50℃ に 38 分間保つた後、重合体は共重合反応に使用するため反応容器から取り出す。重合体はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分析した結果、極めて狭い分子量分布を有し、即ち  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  は約 1.06 以下である。重合体分子量の理論値は 13,000 である。この重合性マクロマーは下記の構造を有す:



#### 参考例 18

##### ビニルリチウムによるスチレンの重合

内容 1 ガロン (3.78 ㍉) のケムコ反応容器中にテトラヒドロフラン 2500 ㍉を入れ、15℃ に冷却し、次いでテトラヒドロフラン中のビニルリチウムの 11.2% 溶液 6.5 ㍉ (リチウム 0.2 モル) を添加し溶液を淡黄褐色とする。

ビニルリチウムはマサチューセッツのパペーリーのアルファインオルガニックスペントロン (Alpha Inorganics Ventron) から入手したものでテトラヒドロフラン中の 2 モル溶液として使用する。融々の方法で溶液を分析してその溶液には活性リチウムが 11.2% 含むことが示された。ビニルリチウム溶液を添加した後、0.25 モルのスチレン仕込を注射器を使用して行つたが約 1℃ の僅かな発熱が認められた (反応容器の温度はその内部の液体要素冷却コイルで 15℃ の温度に調節される)。スチレン添加後 10 分後、反応容器中に水 3.6 ㍉を添加すると、深橙褐色は直ちに水白色となり、著るしいガスの発生が認められる [反応容器内部の圧力は 8 psig (0.54 ゲージ圧) から 12 psig (0.8 ゲージ圧) に上昇した]。上部空間から試料を採取し (約 2.5 ㍉) 及び液相からも同時に採取した (両試料は分析に付し、いずれも多量のエチレンが含まれていることが示された)。スチレン重合体は反応容器から取出して分析した。ポ

リスチレンのGPC分子量は108,000であり、これはプレッシャーケミカルカンパニー

(Pressure Chemical Company)の資料2(b)標準により確認された測定値 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.06$ 、

$\overline{M}_w = 20,800 \pm 800$ 及び $\overline{M}_n = 20,000$

$\pm 600$ によるものである。上記標準に基づいて測定して、重合体の重量平均分子量99,000

であり、数平均分子量は66,000である。重合体の多分散度は1.49である。リビング重合体の限界多分散度が約1.88であることに基

づいて、ビニルリチウムを重合開始剤として使用した場合は多くの副反応が起ることは明白である。

加うるに、重合体の広い分子量分布及び重合体の分子量の制御の不能はビニルリチウムの開始速度が極めて遅いことを示している。

従つて、ビニルリチウムで開始されたポリスチレンは、制御され及び均一の分子量の側鎖を有する化学的に結合された相分離グラフト共重合体を製造するための本発明によるグラフト共重合体の製造には適さない。

参考例2(a)記載に従つて製造した塩化アリルで停止せしめ及び平均分子量10,000を有するポリ(α-メチルスチレン)マクロマー20gのシクロヘキサン100ml中の溶液を調製し、これをヘキサン中のジエチルアルミニウムクロリドの0.645Mの溶液(9.1%溶液)5.5ml及びバナジウムオキシトリクロリド2mlで処理し、次いでエチレンを以て80 psig (2.109 kg/cm<sup>2</sup>)の圧を掛ける。この系を80℃で約1時間おだやかに攪拌すると重合体物質が溶液から析出する。伊過により回収し、薄い透明なフィルムにプレスすると、このものは丈夫で柔軟性を有する。

例1-2

(a) ポリエチレン主軸鎖及びポリスチレン側鎖を有するグラフト共重合体の製造

参考例1(a)記載の方法で製造した均一の分子量を有するα-オレフィン末端基を有するポリスチレン1gをシクロヘキサン1500ml中に溶解し、これを内容2.8のケムコ反応器中に仕込

遊離基条件の元けポリスチレンのメチルメタクリレート並びにアクリロニトリルとのビニルリチウムで開始する共重合反応を試みたが、単にポリスチレン及びポリ(メチルメタクリレート)又はポリアクリロニトリルの混合物が得られるのみであつた。又例1(a)記載の末端α-オレフィン-ポリスチレンのメチルメタクリレート並びにアクリロニトリルとの遊離基条件下の共重合を試みたが、ベンゼン及びシクロヘキサン抽出物のIR分析の結果からして単にホモ重合体の混合物が得られるのみであつた。この結果は、α-オレフィンは遊離基条件下重合させることは不可能であるとの理由からと考えられる。

主軸鎖中に部分的に重合されたマクロマーを有するグラフト共重合体の製造

例1-4

塩化アリル及び~~ポリスチレン~~で停止せしめたポリ(α-メチルスチレン)マクロマー<sup>ポリエチレン</sup>のグラフト共重合体の製造

む。反応器は予じめ精製した窒素で80秒間清掃した後、これにヘプタン中の2.5%エチルアルミニウムセスキクロリド溶液を添加する。反応器は溶液中にエチレン20gを注入して40 psig (2.814 kg/cm<sup>2</sup>)に加圧する。次にバナジウムオキシトリクロリド0.1mlを添加すると、エチレン圧は約1分内に40から1 psigに低下する。反応はイソプロパノールを添加して8分で停止される。重合体は伊過して回収し、これをシクロヘキサンで及び次いでイソプロパノールでスラリーとする。IRにより測定してマクロマー側鎖の含量が5.8%の、綿毛状白色共重合体18.0gが得られる。抽出して、抽出物を分析した結果、全体のマクロマー及び17.0gのエチレンが共重合されている。

(b) マクロマーの使用量1gを2gに替えて例8(a)記載の方法を行つた。共重合体の収量は20.5gであり、及びIRで分析してマクロマー側鎖の含量は10%である。



例 3

## (a) ポリエチレン主軸鎖及びポリスチレン側鎖を有するグラフト共重合体の製造

内容2のケムコ反応容器に精製シクロヘキサ<sup>351.50g/cm<sup>3</sup></sup>ン1500mlを仕込む。例1(a)記載の方法で製造した末端 $\alpha$ -オレフィンポリスチレン20gを添加し、これを精製シクロヘキサ<sup>351.50g/cm<sup>3</sup></sup>ン中に溶解せしめる。次いで反応容器を、ゆつくり攪拌し乍ら精製した窒素を以て1時間に渉つて清掃する。次に反応容器中にエチレンを毎分5gの割合で添加して圧を5 psi ( $0.84 \times 10^5$  圧)とする。反応容器中の内容物を加熱して25℃の温度に調整し、及び高速度攪拌器を駆動せしめ；反応容器中にエチルアルミニウムセスキクロリド触媒（ヘプタン中の25%液2.8ml）を皮下注射器を使用して注加し、次いでバナジウムオキシトリクロリド0.1mlを添加する。重合は直ちに開始され、反応容器中のエチレン圧は約1分以内に殆んど0となる。ここに於てエチレン添加速度を1分間につき0.5gに減じ及び

25℃の温度を保持するために冷却する。1時間の終りに於て総体43gのエチレンが反応容器中に注加され及び容器中に綿毛状の重合体スラリーが充填される。触媒を不活性ならしめるためにイソプロパノール50mlを添加して反応は停止される。

重合体を逕過して回収し、スラリー状となし及びベンゼン1g中で1時間煮沸し、次いで共重合体から未反応 $\alpha$ -オレフィン末端ポリスチレンを総べて除去するため再び逕過する。次いで重合体はイソプロパノール1.5g中スラリーとなし及び酸化防止剤イルガノックス(Irganox) 1010を0.03g添加し、次いで逕過し及び真空オーブン中50℃で乾燥する。そのプレスしたフィルムの赤外線による分析により $\alpha$ -オレフィン末端ポリスチレン16%含有する綿毛状白色共重合体を49g得る。

(b) ポリエチレン主軸鎖及びポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)側鎖を有するグラフト共重合体の製造

側鎖を製造するために使用されるマクロマーを先ず、例2(a)に記載された方法に於てn-ブチルリチウムの代りに第2級ブチルリチウム（ヘプタン中の12%溶液）の14ml（0.0178モル）を開始剤として使用した方法を繰返して製造する。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定して数平均分子量は26,000（理論値：26,500）であり及び分子量分布は非常に狭く、即ち $M_w/M_n$ は1.05以下である。

シクロヘキサ<sup>351.50g/cm<sup>3</sup></sup>ン（フィリップスの重合級）4g及び上記のようにして製造された $\alpha$ -オレフィン末端ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)マクロマ200gをケムコ反応容器中に仕込む。混合物を攪拌し乍ら70℃に加熱してマクロマーを溶解させる。攪拌下反応容器を高度に精製した窒素を1時間通じて清掃する。エチレンガスを反応容器中に導せしめて圧を5 psi ( $0.84 \times 10^5$  圧)となし、次いでエチルアルミニウムセスキクロリド（ヘプタン中の25%液）2.8ml及びバナジウムオキシトリクロリド1.0mlを添

加する。攪拌を強化すると直ちに重合は開始され、反応容器の圧が殆んど0に近くなる。エチレン導入量を1分間につき5gに調整し、内部の温度は70℃に調節する。1時間の終りに於て触媒を不活性ならしめるためにイソプロパノール500mlを添加して反応を停止せしめる。

重合体を遠心分離により分離し、ベンゼンを以て1時間スラリー化し及び再び遠心分離に掛ける。次いで共重合体をメタノール5g及びイルガノックス1010の0.03g中で1時間スラリー化し、遠心分離に掛け及び50℃の真空オーブン中で乾燥する。フィルムにプレスしてIR分析した結果、 $\alpha$ -オレフィン末端ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)の含量が22%のグラフト共重合体を260g得る。

例 4

## エチレン-プロピレン共重合体主軸鎖及びポリスチレン側鎖を有するグラフト共重合体の製造

内容2のケムコ反応容器中に乾燥ベンゼン

1 $\frac{1}{2}$ g 及び塩化アリルで停止せしめたポリ(α-メチルスチレン) 50g (例2記載の如くして製造した)を仕込む。攪拌してマクロマーを溶解せしめ、次いで窒素ガスで清掃する。次いで反応容器に夫々1分間に200ml及び1分間に800mlの割合でエチレン及びプロピレンガスを仕込み反応容器の圧を10 psi (0.68ゲージ圧)に至らしめる。反応温度を25~30℃に保ち乍ら、注射器を使用してバナジウムオキシトリクロリド2ml及びエチルアルミニウムセスキクロリド溶液(ヘキサン中の25%溶液)4mlを添加して重合を開始せしめる。重合の開始に従つて残りのマクロマー(10%マクロマー溶液335ml)を溶液の形で即ち70gのマクロマーを乾燥ベンゼン830ml中に溶解してミクロベロウボンで圧入して添加する。反応中はガスの流れの割合をエチレンとプロピレンとの供給量が最初の水準と同じような供給割合が保証されるように常に点検する。残りの触媒  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  (ヘキサン中25%溶液27ml)及び

VOCl<sub>3</sub> (1.8ml)は、反応容器中の内圧が増大することによつて認められる重合速度の低下に従つて注射器を使用して反応中添加する。1時間後にイソプロピルアルコール20mlを添加して重合を停止せしめる。生成物はメタノール中で沈殿せしめ及び白色のゴム様の重合体51gを得る。

例 1-5

#### エチレン-プロピレン共重合体主軸鎖及びポリスチレン側鎖を有するグラフト共重合体の製造

内容1ガロン(8.78g)の反応容器に乾燥シクロヘキサン3g及び塩化アリルで停止せしめたポリスチレン(例1記載のごとくして製造)210gを仕込む。溶液は窒素を30分通じて清掃する。トリ-n-ヘキシルアルミニウムの25%溶液20mlを添加し、次いでプロピレン139.5gを添加すると圧は26 psi (1.828 kg/cm<sup>2</sup>)となり及びエチレン20.4gを添加すると圧は48 psi (3.375 kg/cm<sup>2</sup>)となる。

最後にバナジウムオキシトリクロリド0.2mlを添加すると圧の低下が認められる。重合は10分後にイソプロパノール10mlを添加して停止せしめる。このターポリマー溶液を攪拌下ゆつくりとメタノールを含む4gのビーカー中に加えて重合体を凝固させる。分離した重合体は一夜風乾する。痕跡の触媒残渣を除くために灰色の重合体をシクロヘキサン500ml中に溶解し、これをNaOH 1g含む蒸留水1gと共に内容2gの樹脂製フラスコに入れ80℃で2時間還流せしめる。内容物を2gの分液ロートに移し、底部の水層を流失せしめる。シクロヘキサン上層は攪拌下ゆつくりメタノール中に添加して重合体を凝固せしめる。回収した重合体は真空オーブン中で乾燥する。乾燥した重合体から未反応のマクロマーを除去するために、先ずシクロヘキサン中溶解し、及び攪拌下メチルエチルケトンで滴下して添加する。メチルエチルケトン中に不溶性のターポリマーを濾過し及び真空オーブン中で乾燥して52gの収率が得られた。マ

クロマーを使用せずに同様の方法で製造したエチレン-プロピレン共重合体に比較するとこのターポリマーは引張強さが改良された。

例 1-6

#### ポリイソブレン主軸鎖及びポリスチレン側鎖を有するグラフト共重合体の製造

乾燥シクロヘキサン500mlを反応容器中に仕込み、次いで塩化アリルで停止せしめたポリスチレン17g(例1記載に従つて製造する)と共に新たに蒸留してイソブレン(フィリップスの重合剤)100ml(88g)を添加する。反応容器を密蔽し、次いでトリ-n-ヘキシルアルミニウム溶液(ヘキサン中の25%溶液)2.5ml及びチタニウムテトラクロリド0.16mlを皮下注射器で添加する。反応混合物は55℃に於て16時間攪拌した後、反応容器中の内容物を、イソプロパノール中のイオノール酸化防止剤の1%溶液2gを含む4gビーカー中に攪拌し乍らゆつくり注加する。かくして強度の大きい、ゴム様の重合体を得られる。

例 2-8

ポリスチレン主軸鎖及びポリオキシエチレン  
側鎖を含むグラフト共重合体の製造

参考例 1 (b) 記載の方法で製造したビニルベンジルクロリドで停止せしめたポリオキシエチレン及びスチレン単量体の等量部をベンゼン 1000 ml を含む反応容器の中に入れる。反応容器を 60℃ に加熱し、これにビスイソプロチロニトリル遊離基重合触媒 1 重量部を添加する。重合は 3 時間で完了し、親水性-疎水性を有するグラフト共重合体を得る。このグラフト共重合体は静電気の帯電を減じ及びポリスチレン及びポリオキシエチレンのアロイ剤となる。

例 2-9

ポリプロピレン主軸重合鎖及びシス-1,4-  
ポリイソプレン側鎖を有するグラフト共重合  
体の製造

内容 1 ガロン (8.78 ㍉) のケムコ反応容器にヘプタン 8 ㍉及び末端アシルエーテルシス-1,4-ポリイソプレン (例 7 (g) に従つて製造) 27

-70℃ に冷却し乍らゆつくり添加する。触媒を加えると直ちに重合が開始され、全部の触媒を加え終る時分には殆んど直ちに重合は完了される。トルエンを留去し及び残渣固体をメタノールで洗滌してグラフト重合体を得られる。

例 2-10

10 ㍉を仕込む。攪拌してマクロマーを溶解せしめ、次いで溶液を鹽素で 30 分間清掃する。次にエチルアルミニウムクロリド溶液 (ヘプタン中の 2.5 ㍉溶液) 10 ml を加え、次いで  $\text{TiCl}_3$  0.3 ㍉を添加する。プロピレン 139.5 ㍉を加えると圧は 26 psi ( $1.828 \text{ kg/cm}^2$ ) となる。反応容器を 60℃ に加熱し及び 18 時間後に重合は停止され、反応容器の内容は、イソプロパノール中のイオノールの 1 ㍉溶液 2 ㍉を含む 4 ㍉ビーカー中に攪拌下ゆつくり注加する。このグラフト共重合体はポリプロピレンホモ重合体に比して、より高度の耐衝撃性を示す。

例 2-11

ポリイソブチレン主軸鎖及びポリスチレン側  
鎖を有するグラフト共重合体の製造

平均分子量 100,000 を有し、エピクロルヒドリンで停止せしめたポリスチレンマクロマー 20 ㍉のトルエン 1000 ml 中の溶液に -70℃ に於てイソブチレン 80 ㍉を添加する。三塩化硼素エチルエーテル錯化合物 5 ml を、温度を

ベンゼン 2.5 ㍉ (ナオフェンを含ます) を反応容器の中に入れ 40℃ に加熱する。指示薬としてジフェニルエチレン 0.2 ml を添加し及び反応容器を第 2 級ブチルリチウムの 1.2 ㍉溶液を添加して橙赤色の持続するに至らしめて不活性となす。次に残りの第 2 級ブチルリチウム溶液 (ヘキサン中の 1.2 ㍉溶液) の 1.8 ml (0.024 モル) を添加し、次いでスチレン 41.6 ㍉ (4.0 モル) を添加する。重合混合物の温度を 40℃ に 5 分間保つ。次いでブタジエンガスを反応容器中に吹込み溶液の色が暗赤色から褐色に変化するに至らしめてリビングポリスチレンをマスクする。リビング重合体は塩化アリル 4.1 ml (0.05 モル) で処理して停止させる。このようにして製造したマクロマーをメタノールで沈殿せしめ及び戸過して分離する。ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定した数平均分子量は 25,000 (理論値: 18,000) であり、分子量分布は非常に狭い。かくして得られたマクロマーは次の構造式を有する:



ポリイソブチレン主軸鎖及びポリステレン側鎖を有するグラフト共重合体の製造

塩化メチル 1000 ml 中に  $-70^{\circ}\text{C}$  に於て、エピクロヒドリンで停止せしめ、平均分子量 10,000 を有するポリステレンマクロマー 10 g を添加する。得られた溶液中に、温度を  $-70^{\circ}\text{C}$  に保ち乍ら塩化メチル 400 ml 中の塩化アルミニウム 8 g の溶液並びにインブチレン 90 g を同時に滴下して加える。この添加は 1 時間を要し、添加の終りに於て重合は本質上完了される。生成する不溶性グラフト共重合体は塩化メチルを蒸発して分離する。例 1 (b)、7 (a) 及び 7 (d) 記載に従つて製造した生成物であるポリステレン上にメタリル又はメタクリル末端基を有するものを使用して同様の結果が得られた。



(a) ブタジエンでマスクし及び塩化アリルで末端化したポリステレンマクロマーの製造

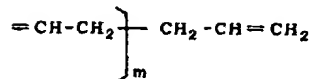
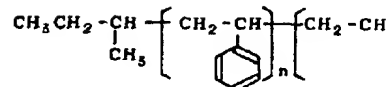
から 1 psi に低下する。反応容器はインプロパノールが添加されて 8 分以内に停止される。重合体は濾過して回収する。

鎖状高密度ポリエチレンの物理的性質は結晶性、分子量及び分子量分布の程度によつて決まることは知られている。製品種目の最終使用目的性質は一般にこれら性質の均合いによる。本発明によるグラフト共重合体、殊にポリエチレン主軸鎖及びポリステレン側鎖を有するものはポリエチレンの有利な結晶性性質に影響を与えことなくポリエチレンの物理的性を変性せしめ得る。

グラフト共重合体のこれら有利な性質並びに共重合体の結晶性性質を証するため多くの試験を行つた。例 9 及び 10 に記載の方法で製造したポリエチレン主軸鎖及びポリステレン側鎖を有するグラフト共重合体の性質を下記に示す。

IR スペクトロスコピーによるマクロマー含量の測定

エチレン/ポリステレンマクロマー共重合体



(式中 m は 1 又は 2 である)

(b) ポリエチレン主軸鎖及びポリステレン側鎖を有するグラフト共重合体の製造

例 2-8 (a) 記載の方法で製造したブタジエンでマスクし、 $\alpha$ -オレフィン末端基ポリステレンマクロマー 8 g をシクロヘキサン 1500 ml 中に溶解し、これを内容 2 g のキムコ反応容器に仕込む。反応容器は精製した窒素を 80 分吹込んでバージ処理を行ない、25 g のエチルアルミニウムセスキクロリド溶液 (ヘプタン中) 22 ml を添加する。反応容器にエチレン 81 g を圧入すると圧は 40 psi ( $2.810 \times 10^6 \text{ cm}^2$ ) となる。次にバナジウムオキシクロリド 0.1 ml を添加すると約 1 分後にエチレン圧は 40 psi

1 分加入  
2 分反応

1 分加入  
2 分反応

の検査カーブ

市販の高密度ポリエチレン、U.S.I. マイクロゼン (Microshene) ML 708 及びダウ (Dow) ポリステレン、スタイロン (Styron) 666 u を 80/20、70/30、60/40 及び 50/50 の割合で混合し及びカリオン押出機 (Killion) で 2 回ずつ押出す。押出した混合物は薄いフィルム (約 1 ミル) にプレスし及び赤外線スペクトロフォトメータのベックマン IR 12 で検する。ベンゼン環の  $710 \text{ cm}^{-1}$  の吸収帯及びエチレン吸収帯  $1480 \text{ cm}^{-1}$  を測定し及び比を算出した。ステレン 8 に対する吸収帯比をプロットして検査カーブを調製する。

共重合体のマクロマー含量の測定

エチレンマクロマー共重合体を薄いフィルムにプレスしてその IR スペクトラムをベックマン IR 12 スペクトロフォトメータで測定する。ポリステレンマクロマーの  $710 \text{ cm}^{-1}$  吸収帯を  $1480 \text{ cm}^{-1}$  の吸収帯と比較し及びマクロマーを検査カーブから測定する。IR スペクト

ルからポリエチレン主軸鎖及びポリスチレン側鎖を有するグラフト共重合体(分子量27,000)が20重量%組込まれていることを明示された。

#### 試料の調製及び検査

共重合体を約20ミルの厚みのシートにプレス成形して応力歪試験に使用する。型は5インチ×5インチ×0.020インチ(12.7cm×12.7cm×0.5mm)の中央空所が切りとられた7インチ×7インチ×0.020インチ(17.8cm×17.8cm×0.5mm)の鋼製のはさみ金で隔てられた2個の7インチ×7インチ×0.040インチ(17.8cm×17.8cm×1.0mm)の鋼板である。表面はダウ・コーニング(Dow Corning)R-871レジンを離型剤として被覆されている。

約8gの重合体を型中に入れ、 $\frac{30}{1-0}$ トン(2007kg)の圧力で400°F(205°C)に10分間成形し、及び循環水で冷却する。亜鉛" C "抜き型(ASTM D412-67T)でシートから8個の試料を切り出し、その寸法をマイク

ロメーターで測定する。

抗張力はインストロン測定機(Instron)を使用しASTM D688に従い、2インチ(5.08cm)/分のクロスヘッドスピードで求めた。

共重合体の曲げ弾性率はASTM D790に従い、インストロン測定機を使用して求めた。

熱たわみ性はASTM D640に従って求めた。

#### ポリエチレン主軸鎖及びマクロマー側鎖のグラフト共重合体の結晶構造

ポリエチレン主軸を有する共重合体の結晶性は下記試験から研究した：

結晶性……X線回折

熔融性……示差精密熱量計

結晶配向性……X線回折及び

球体形成……光鏡像分析

#### 結晶化度

X線回折による結晶性の測定には多くの方法がとられるが、最も簡単で効果的であるのは結晶化度指数(CrI)を下式から算出する方法である：

$$CrI = \frac{I_{110} - I_{am}}{I_{110}} \times 100$$

(式中  $I_{110}$  は  $21.6^\circ 2\theta$  に於て得た  $110$  の回折ピークの背景散乱強度を示す。  $I_{am}$  は  $19.8^\circ 2\theta$  に於ける非晶形散乱を示す)

ポリエチレンでは、非晶型ピークは回折図形上結晶性ピークと明らかに区別されるから結晶性及び非晶型分面に属するX線分散の分離は簡略化された。回折計による軌跡は、18%積分的に共重合された末端 $\alpha$ -オレフィン(ポリ)スチレンを有するポリエチレンが2つの分面及びピークの高さの測定値の分離を示すことを表わしている。ポリエチレンの公知の回折図に使用された場合には、この方法は、ここに使用する夫々結晶及び非晶質物質の積分強度測定により結晶化度値が得られる。

多くのポリエチレンのCrI値は72ないし77の範囲である。ポリエチレンのCrI値は共重合体ではマクロマー含量(6~80%)に比例して減少する。CrI値は、単にポリエチレン

結晶化度の非晶質マクロマーによる稀釈によつて予想される値よりも、実験誤差間で、低いことが重要である。

CrI測定に使用された回折計による軌跡は又結晶格子変化及びマクロマー添加による回折線拡大のために検査した。結晶格子の変化は認められられなかつたが、このことはマクロマーはポリエチレン結晶格子中に混合されたのではなく、資料の非晶質の部分に混つたものであることを示す。200の回折ピークの半幅値の測定は、マクロマー添加により結晶の大きさが減少していないことを示している。即ち、例えば18%マクロマー共重合体の場合の如き、回折器による軌跡及びCrIのグラフ対マクロマー含量は本発明の重大な特徴を示すものであり、即ち、ポリエチレン分面の結晶化度はマクロマーの存在で保持されている。

#### マクロマー-ポリエチレン共重合体の熔融状態

示差精密式カロリーメーター(DSC)を使用

して共重合体の熔融状態を測定し及びポリエチレンの結晶化度がマクロマーにより障害されることが無いことを確かめんとした。規定した温度上昇のもとに於ける共重合体の熔融の代表的吸熱型DSCによる軌跡を示した。使用するマクロマーは分子量27,000の末端 $\alpha$ -オレフィンポリステレンである。共重合体はポリエチレン主軸鎖重合体中に積分的に共重合したマクロマー20%を有する。共重合体の熔融状態は、マクロマーを30%含有するにも拘らず、成形してない高密度ポリエチレンの文献データに全く一致した。例えば、共重合体に於ては著しい事前の熔融は起らないし、又融点( $T_m$ )は100%ポリエチレンでも又共重合体試料でも全く同じであつた。同じ重合反応を使用し、マクロマーを使用せずに得られた比較用のポリエチレンに基づいて、マクロマーを使用した試料では最初のリフトオフ温度は平均7℃高い。ある資料では温度の低下が基本ポリエチレンに対して19℃であつた。

定した。配向の程度は、配向性を有する資料が示す110及び200回折ピークのアーキによる角の大きさで決定される。ポリステレン鎖20重量%を有するポリエチレン主軸鎖グラフ共重合体の800%延伸のものと比較のために、市販の高密度ポリエチレンの延伸したもの(500%)及び延伸しないものを第Ⅷ(a)図及び第Ⅷ(b)図に示す。延伸したホモ重合体は小さい110アーキを示し、これは17°の角をなしているが、共重合体の角は、ホモ重合体より更に延伸されているのに48°である。従つてマクロマー相は非晶質域間で、その高度の延伸の場合に於ても、結晶子を結合し及び保持する作用を有する。

他方成形したフィルムでは、共重合体はホモ重合体に比して、より高度の結晶面配向を示すのでいくらか反対の効果が示される。これらの場合に於ては200のピークに対する100のピークの高さの比が使用されている。ピーク強度の比が8.8程度である場合は、ポリエチレン

結晶化度測定はDSC軌跡による領域から得られる熔融熱( $\Delta H$ )データから算出する。算出は100%結晶性ポリエチレンの $\Delta H$  8.4 cal/gに基づく。この方法による結晶化度は、その水素が異なるが一般にX-線によつて得られたものと平行している。

熔融及び結晶化度の熱に関するデータは、ポリエチレン結晶子の本来の性質が本発明による共重合体に保持されておりX-線によるデータは確認された。しかし、従来技術によるポリエチレン共重合体又は側鎖が単にポリエチレンに付加されたに過ぎないようなポリエチレンでは一般に逆の効果が得られた。これらの場合には、結晶化度が単なる稀釈要因により減少するばかりでなく、更にポリエチレン結晶子は $T_m$ 及び $\Delta H$ に於て低い値を示すことが屢々である。

#### 結晶子配向性

延伸したインストロン試験試料についてX-線回折図を適用して結晶子の配向及び結晶子を配向せしめるためのマクロマー添加の効果を測

資料は任意の配向を有していると考えられる。ホモポリマーポリエチレンでは110/200ピーク比を3.0ないし4.6に変化せしめて試験した。共重合体の配向比は、フィルム面をサンブルホルダーと平行に回折メーターに取り付け約8ないし7.8までの強度に変えた。しかし成形された資料はこれと反対の意義を有しており、次いで加熱及び冷却処理がなされるが、成形中は圧力は用いられていない。このような事情のもとでは、配向に於て元のポリエチレンは4.6から5.0に増加するのに反し、共重合体は7.8から4.6に減少する。同様の変化は他の資料でも見られる。配向の変化についてのこれらの観察は、更にポリエチレン性質の相違はポリエチレン主軸鎖中に積分的に共重合したマクロマーの存在によるものであることを示している。

#### 球状晶子の形成

球状晶子構造は、製造された多量のポリエチレン又はエチレンマクロマーの巨視的試験に於て認められている。成形された資料に於ては、

10.0%ポリエチレン原料のあるもので大きな球状晶子(10~80  $\mu\text{m}$ )はマクロマー添加によりその大きさ及び光学的性質が低減されることが観察されている。このことは大きい、個々に分離された球状単位が認められるような溶剤からの結晶化(テトラヒドロナフタリン)によって確かめられている。6.8%及び20%の高分子スチレン含量を有するホモ重合体及び共重合体からの球状晶子を偏光を使用して写真に撮った。共重合体から得られた球状晶子の大部分のものはホモ重合体から得られたものに比して、より小さく、その構造も不完全であることが示された。同様の結果は、球状晶子構造が1.0ないし3.0  $\mu\text{m}$ の直径を有する程度のものについて確認されたが、構造上の変化を明確に区別することは困難である。

観察された効果を証明するために、マクロマーの5、10及び20%水準の物理的混合物から得られたTHNからの結晶を撮影した。しかし混合物の球状晶子構造はホモ重合体から変化した。

を有するが、バッチ式重合で得られたものは狭い分子量分布を有する。

ポリエチレンのグラフト共重合体及びホモ重合体は、ポリエチレンのグラフト共重合体がホモ重合体より性質が優ることを証せんがために、フィルムにプレスしてそれら各々は降伏強度、伸び、抗張力、曲げ弾性率及びその他本明細書記載の性質を上記略述した方法を使用して試験した。これらの結果は下記第I~III表にまとめ

ていない。

即ち、ポリエチレン結晶子は減少しないが、マクロマー分子は、結晶子が球状晶子のような大きな形態学的単位に結晶子が凝集するのを妨げるとの本発明による第2の特徴が明確化された。これらの作用は原料の非晶質の領域にあるものの型のものに及び結晶子凝集を妨げるのに適しているが又結合分子としてフィルムの強度と延びに寄与する。

又球状晶子の形成妨害は、物質に改良されたストレスクラッキング及低温柔軟性を賦与するものとして重要である。

ポリエチレン主軸鎖及びポリスチレン側鎖を有する数多くのグラフト共重合体は上記例9及び10に示した方法で製造された。又数多くのポリエチレンホモ重合体も共重合体のために記載したのと同じ方法で、唯マクロマーを使用しないで製造された。連鎖移動反応剤は分子量制御のために使用されていない。連続的のエチレン添加により得られた生成物は広い分子量分布

表 I

## ポリエチレンホモ重合体の性質

例	$\bar{M}_n^{(a)}$ $\times (10^5)$	$\bar{M}_w^{(a)}$ $\times (10^5)$	P.D. <sup>(a)</sup>	降伏強度 <sup>(b)</sup> (psi)	伸 び <sup>(b)</sup> (%)	抗張力 <sup>(b)</sup> (psi)	曲げ弾性率 <sup>(c)</sup> (psi $\times 10^5$ )	熱たわみ <sup>(c)</sup> (°F)	熔融指数
12 <del>8-5</del>	7.1	104	14.6	—	19	8000	1.43	107	20.0
13 <del>8-6</del>	8.2	115	14.0	8600	280	2800	1.34	106	8.5
14 <del>8-7</del>	10.4	146	14.0	8800	460	2800	1.22	109	1.5
15 <del>8-8</del>	31.0	331	10.8	8400	715	3500	1.12	—	—
16 <del>8-9</del>	32.9	428	13.0	8500	680	4600	1.22	102	—
17 <del>8-10</del>	95.0	1470	15.1	8500	980	5400	1.24	99	—
18 <del>8-11</del>	24.5	181	5.8	8600	1340	5100	—	108	—
19 <del>8-12</del>	30.2	204	6.7	8400	820	5200	1.54	105	—

すべてプレス成形し、アンニールしない試料を使用して試験した。

(a) GPC コンピューター分析 (P.D.=多分散度)

(b) 20 ミル (0.5 mm) のシートをインストロン測定器を使用し2 インチ (5 cm) / 分のクロスヘッドスピード

(c)  $\frac{1}{8}$  インチ  $\times$   $\frac{1}{2}$  インチ  $\times$  5 インチ棒; 264 psi 繊維応力に於ける熱たわみ

表 II

## ポリエチレン主軸鎖及びポリスチレン側鎖を有するグラフト共重合体の性質

(広い分子量分布)

例	$\bar{M}_n^{(a)}$ $\times (10^5)$	$\bar{M}_w^{(a)}$ $\times (10^5)$	P.D. <sup>(a)</sup>	マクロマー		降伏強度 <sup>(b)</sup> (psi)	伸 び <sup>(b)</sup> (%)	抗張力 <sup>(b)</sup> (psi)	曲げ弾性率 <sup>(b)</sup> (psi $\times 10^5$ )	熱たわみ <sup>(c)</sup> (°F)
				分子量 $\times (10^5)$	(%)					
30 <del>4-8</del>	16.1	232	14.4	15	2	8800	850	4800	1.60	102
31 <del>4-9</del>	37.4	608	16.1	15	5	8400	850	5900	1.56	—
32 <del>4-10</del>	19.8	287	14.9	15	9	8600	880	5500	1.41	110
33 <del>4-11</del>	17.0	230	13.8	15	12	4000	920	5800	—	—
34 <del>4-12</del>	26.8	353	13.2	15	15	4200	720	5700	1.54	123
35 <del>4-13</del>	27.2	347	12.7	15	17	4300	650	4500	1.61	141
36 <del>4-14</del>	34.1	480	14.0	27	8	8500	790	7000	1.49	108
37 <del>4-15</del>	23.3	236	10.1	27	8	8500	650	6300	1.31	109

すべてプレス成形し及びアンニールしない試料で試験した。

(a) CPC コンピューター分析 (P.D.=多分散度)

(b) 20 ミル (0.5 mm) シートをインストロン測定器を使用し、2 インチ (5 cm) / 分のクロスヘッドスピードで

(c)  $\frac{1}{8}$  インチ  $\times$   $\frac{1}{2}$  インチ  $\times$  5 インチ棒; 264 psi 繊維応力に於ける熱たわみ。



表 Ⅱ

ポリエチレン主軸鎖及びポリスチレン側鎖を有するグラフト共重合体の性質

例	$\bar{M}_n^{(a)}$ $\times(10^3)$	$\bar{M}_w^{(a)}$ $\times(10^3)$	P.D. <sup>(a)</sup>	マクロマー		降伏強度 <sup>(b)</sup> psi	伸 び <sup>(b)</sup> (%)	抗張力 <sup>(b)</sup> (psi)	曲げ弾性率 <sup>(c)</sup> (psi $\times 10^5$ )	熱たわみ <sup>(c)</sup> (°F)
				分子量 $\times(10^3)$	%					
20 4-8	24.7	227.0	9.2	15	5	8400	800	5800	1.45	108
21 4-4	18.2	64.4	3.5	27	8	8800	400	6400	1.44	100
22 4-8	88.1	176.0	5.8	15	10	8400	1000	5700	1.52	109
23 4-6	116.0	494.0	4.8	24	15	8900	690	8000	1.45	115
24 4-7	7.8	42.0	5.1	15	20	—	15	4500	—	—
25 4-8	88.5	185.0	4.0	27	20	4800	770	6000	1.61(2.46) <sup>(d)</sup>	127
26 4-8	195.0	1100.0	5.6	24	22	4000	870	4900	1.75(2.11) <sup>(d)</sup>	144(151) <sup>(d)</sup>
27 4-4	882.0	2420.0	6.8	24	20	4200	880	5800	1.55	117
28 4-1	208.0	869.0	4.0	24	20	8600	490	4800	1.51	116
29 4-8	ナマクロマー	—	—	—	30	—	11	4200	2.56	160

すべてプレス成形し及びアンニールしない試料で試験した。

(a) GPC コンピューター分析 (P.D.=多分散度)

(b) 20 ミル (0.5 mm) シートをインストロン測定器の2インチ (5 cm) / 分のクロスヘッドで試験

(c)  $\frac{1}{8}$  インチ $\times\frac{1}{2}$  インチ $\times 5$  インチ棒; 264 psi 繊維応力に於ける熱たわみ

(d) アンニールしない。

上記データはアンニールしていないプレス成形試料について試験したものであつて、物理的性の傾向を示すものである。希冀する物理的性質を最高に得るためには分子量分布、マクロマー含量及びマクロマー分子量の均衡のとれた共重合体を合成することが必要である。

第Ⅰ表からしては、分子量及び分子量分布 (MWD) の函数としてのポリエチレンホモ重合体の物理的性質は期待する傾向に従っていることが判る。又降伏強度は分子量からも又は分子量分布からも著るしく変化されていない。伸び及び抗張力は分子量が増加するに従つて増大しているが、弾性率、熱たわみ及び熔融指数は分子量の増加に従つて減少している。例として、<sup>1</sup>/<sub>8</sub> 及び <sup>1</sup>/<sub>2</sub> インチ<sup>2</sup> は狭い分子量分布を有し、広い分子量分布を有する当量の平均分子数のポリエチレンに対して伸び及び抗張力が著るしく増大している。

グラフト共重合体のデータを総合してみると、ポリエチレンホモ重合体との諸性質の相当する相異から明らかなように、諸性質の論理的比較

をするためには、表Ⅱに記載の10より少ない多分散度 (P.D.) を有するものと表Ⅱ記載の P.D. が10より大きいものの2つの群に分けられる。

3訂正

グラフト共重合体の種々の性質を同じ平均分子量を有するホモ重合体と比較することによつて、ポリエチレンのような炭化水素重合体の主軸鎖中にマクロマーを組み込めると、ホモ重合体の有する有利な性質を犠牲とすることなく著るしく重合体の性質を改良することが出来ることは明かである。このような性質上の改良は、マクロマーが實際上ポリエチレンの主軸中に共重合され及びポリエチレンセグメントを中断せしめている事実から考えて予期することが出来なかつたものである。一般にこのようなポリエチレンとの共重合では有利な性質が失なわれるものである。

又表に示されるデータからして非常に低いモルパーセントの濃度のマクロマーを使用してもポリエチレンの結晶含量は変化しないことは明

かである。即ち、グラフト共重合体に於ては球状晶子は著るしく減ぜられるが、このことはポリエチレンホモ重合体とマクロマーとの単なる混合では達せられない。従つてこのことはマクロマー側鎖セグメントはポリエチレンのゴム状の非晶質部位に存在することを示す。

換言すれば、ポリエチレンの結晶性部分は、順次ガラス様分散相がこれに隣り合うようなゴム様分散相を有するマトリックスである。クレートン(Kraton)のようなブロック重合体に於けるポリスチレンドメインの作用と同じように、 $T_g$ の高い非晶性ポリスチレンマクロマーは、低マクロマー含量に於て $T_g$ の低いゴム様の相を増強する。

マクロマーの含量が増加するにつれてポリエチレンのマトリックス及び非晶質部分の分散相は相転換が起るに至るまで変る。そこでポリエチレンの結晶マトリックスは可塑性非晶質の分散相を有するようになり、このものは又順次、ポリエチレンの非晶質及び結晶性部分の隣り合

が可能となるような範囲にまでゴム様分散相を有するようになる。

ポリエチレンホモ重合体及びグラフト共重合体(ポリエチレン主軸鎖及び15,400の均一な分子量を有するポリスチレン側鎖)の表1〜3に示した性質の数値上の比は第1及び2図に示した線値対マクロマー含量として示した。これらグラフは、同一分子量及び分子量分布を有するポリエチレンホモ重合体について研究された物理性質の総てを増大せしめるマクロマーの明確な効果を示すものである。第1図のグラフから明かのように、降伏強度は4〜18%のマクロマー含量範囲に於て鋭く上昇しており、次いでマクロマー含量が高くなるに従つてゆつくりと増加している。伸び及び抗張力はマクロマー約18%に於て極大となつてゐる。曲げ弾性率は側鎖重合体の4%までの組成までは鋭く上昇しており、次いでマクロマー14〜16%に於ては平坦で、及びマクロマーの濃度が高まるにつれて余り鋭くはないが上昇している。熱たわ

みはマクロマーの5%からの増加につれて定常的に増大している。

上記データ及び図解は、ポリエチレン主軸及びこの中に部分的に共重合したポリスチレン側鎖を有するグラフト共重合体で得られた有利な効果のあるものを示した。高い $T_m$ 及び低い $T_g$ を有する重合体を生成し得る例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1等の低級 $\alpha$ -オレフィン類のようなエチレン以外の重合性炭化水素を使用しても同様の有利な効果が得られる。

例として例解したように、ポリスチレンのような高い $T_g$ を有する側鎖重合体はポリブタジエン及び主としてシス-ポリイソプレンのような低い $T_g$ を有する重合体で置換えることが出来る。例えばイソブレンは第2級ブチルリチウムを使用してアニオン重合することが出来、殊に分子量が約15,000で、塩化アリルで<sup>末端に</sup>停止せしめられたものが得られる。別法として、ゴム様のリビング重合体はエチレンオキシドのようなアルキレンオキシドでマスクし、次いで塩化アリル、

塩化メタリル、又はメタクリルクロリドで<sup>末端に</sup>停止せしめて $T_g$ の低いマクロマーを得ることが出来る。末端 $\alpha$ -オレフィンを有するもの(塩化アリル及びアニオン重合したイソブレン)は公知技術により超衝撃強さを有するポリエチレン又はポリプロピレン共重合体の製造に使用することが出来る。例えば、上記の末端 $\alpha$ -オレフィンポリイソブレンはチーグラ-凝触媒系を使用してエチレンと又はナツク型触媒を使用してプロピレンと共重合せしめることが出来る。

なお例中に示したその他の別法としては、共重合体の主軸にゴム様重合体を生成するような炭化水素単量体を使用することも含まれる。これらの単量体にはイソブチレン、ブタジエン、イソブレン、エチレン-プロピレン共単量体等が含まれる。ゴム様主軸鎖重合体の物理的性質は、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、エチレンオキシド、 $\alpha$ -ビニルピリジン、メタクリロニトリル、N,N-ジメチルアクリルアミド、メチルメタクリレート等からアニオン重合で得

合体を製造する経済的方法を提供することによつて解決された。

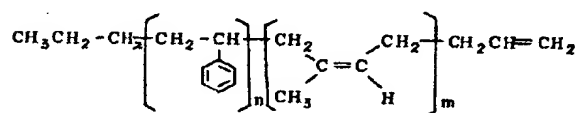
参考例 1

# 塩化アリルで末端化せしめたポリスチレン-ポリイソブレンマクロマーの製造

内容 1 ガロン ( 8.78 ㍉ ) のケムコ反応容器に精製したベンゼン 2.5 ㍉を入れ、これを 40℃ に加熱する。ジフエニルエチレンを指示薬として、第 2 級ブチルリチウムで不活性化した後注射器を使用して第 2 級ブチルリチウム (ヘキサン中の 12% 溶液) 15.8 ml (0.0198 モル) を添加する。反応容器の温度を 40℃ に保ち乍ら、スチレン単量体 198 ㍉を 5 分を要して添加する。反応容器を 40℃ に 60 分間保ち、次いで塩化アリル 2.4 ml を加えて反応を停止せしめる。得られた α-オレフィンに末端に有するポリスチレン-ポリイソブレンマクロマーは次の構造式で示される：

られた鎖状重合体のような広い範囲のマクロマーを主軸重合体中に共重合せしめ、又は組込させることによつて増強せしめることが出来る。この好ましい例としては例 1 (a) のマクロマーがあり、この場合はブタジエン又はイソブレンでマスクしたポリスチレンを塩化アリルか又は 2-ブロムメチル-5-ノルボルネンで停止せしめる。後者の末端基は例 17 及び 18 記載によるエチレン-プロピレン主軸鎖グラフト共重合体の製造のために主要である。

上記により明かのように、本発明は主軸重合体ブロックの製造のために非常に多種類の炭化水素単量体を使用し及び側鎖重合体の製造のために非常に多種類のアニオン重合性単量体を使用して共重合体を製造する便利にして経済的の製法を提供するものである。共重合はアニオン重合性単量体の末端基の所を得た選択によつて促進される。即ち、非相容性の重合体を共重合せしめる問題は、要求に応じた及び特殊の目的生成物に達した、主軸鎖及び側鎖を有する共重



(式中 n はポリスチレンの分子量が約 10,000 となるような数値を示し、m はジブロックマクロマーのポリイソブレンセグメントの分子量が約 10,000 となるような数値を示す)

例 2

## 塩化アリル及びブチルリチウムで末端化したポリスチレン-ポリイソブレンジブロックマクロマーからのグラフト共重合体の製造

1/2 ガロン ( 1.89 ㍉ ) のケムコ反応容器に前記製法による末端 α-オレフィンジブロックマクロマー (塩化アリルで停止せしめたポリスチレン-ポリイソブレン) 80 ㍉を乾燥 N-ヘプタンと共に入れる。反応容器は窒素で 40 分間バージ処理する。シエタルアルミニウムクロリド (n-ヘプタン中の 25% 溶液) 80 ml を添加し、次いで三塩化チタン 2.05 ㍉を添加する。

反応容器を 75℃ に加熱し、プロピレンガスを 1 ㍉/分の割合で導入せしめる。重合はプロピレンを 0.5 ㍉/分の平均速度で導入せしめ乍ら 20~25 psi 及び 75℃ に於て行なう。2 時間後に反応をエタノールを添加して停止せしめる。得られた共重合体は稀水酸化ナトリウム液で洗滌し及び真空オープン中で乾燥する。IR 分析によりジブロックマクロマーがポリプロピレン主軸鎖中に組込まれたことが示された。共重合体の物理的性質を検し、次の結果を得た：

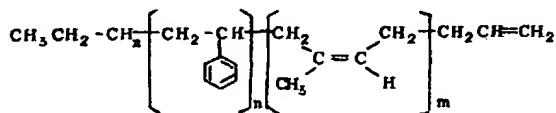
抗 張 力	4970 psi
降伏強度	4720 psi
伸 び %	810 %
曲げ弾性率	$2.05 \times 10^5$ psi
加熱ひずみ温度	144 °F
アイソント衝撃試験	1.0 フィート-ポンド/インチ

参考例 3

## 塩化アリルで末端化せしめたポリスチレン-ポリイソブレンマクロマーの製造

1 ガロン ( 8.78 ㍉ ) のケムコ反応容器に

ンゼン 2.5 g を入れ、これを 40℃ に加熱する。ジフエニルエチレンを指示薬として第 2 級ブチルリチウムで不活性とした後、第 2 級ブチルリチウム（ヘキサン中の 12% 溶液）15.8 ml（0.0199 モル）を注射器を使用して添加する。反応温度を 40℃ に保ち乍らスチレン単量体 80 g を加える。次にインブレン単量体 319 g を添加し、重合を 40℃ で 1 時間行ない、リビング重合体は塩化アリル 8.0 ml で停止せしめる。得られたジブロックマクロマーは次の構造を有す：



（式中 n はポリスチレンの分子量が約 4,000 となるような数値を示し、m はポリインブレンの分子量が約 16,000 となるような数値を示す）

ゲルパーミエーションによるジブロックマク

るに従つてエチレンを 2 g/分の速度で供給する。重合は 12 分間行ない、次いでエタノール 10 ml を添加して停止せしめる。重合体はシクロヘキサン、稀水酸化ナトリウム溶液で洗滌し、真空オーブン中で乾燥する。共重合体の UV 分析により、共重合体はジブロックマクロマーは 24% 含まれる。共重合体の物理的性質を検し、次の結果を得た：

降伏強度	2500 psi
抗張力	2160 psi
伸び%	490%
曲げ弾性率	$0.6 \times 10^5$ psi
熱ひずみ温度	98 °F
アイゾット衝撃試験	12.8 フィート-ポンド/インチ (破壊せず)

例 5-16

塩化アリルで末端化したポリスチレン-ポリインブレンジブロックマクロマーの製造

1 ガロンのキムコ反応容器中に精製したベンゼン 3.0 g を入れ、これを 40℃ に加熱する。

ローマーの分析により、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  の比は約 1.1 より小で、重合体の分子量分布は極めて狭いことを示す。

例 5-9

塩化アリル及び ~~ビニル~~ で末端化せしめたポリスチレン-ポリインブレンジブロックマクロマーの製造

1  $\frac{1}{2}$  ガロン（5.67 g）のキムコ反応容器に例 5-8 記載により製造したジブロックマクロマー 800 ml（乾燥固体として 40 g）を乾燥シクロヘキサン 1.2 g と共に仕込む。反応容器は高度に精製した鹽素で 50 分間バース処理を行なう。エチルアルミニウムセスキクロリド溶液（ヘプタン中の 2.5% 溶液）8.2 ml を注射器を使用して添加する。反応容器中にエチレンを圧が 44 psi に達するまで導入せしめ、混合物は出来るだけゆつくり攪拌する。バナジウムオキシクロリド 0.2 ml を注入すると重合は直ちに開始される。バナジウムオキシクロリド添加中は温度が 25 から 60℃ に上昇する。圧が低下す

ジフエニルエチレンを指示薬として第 2 級ブチルリチウムで不活性化した後、第 2 級ブチルリチウム（ヘキサン中の 12% 溶液）46.5 ml（0.0585 モル）を注射器で添加する。スチレン単量体 761 g を 15 分を要して添加し、この間温度は 40℃ に保つ。添加終了 5 分後、インブレン単量体 410 g を 4 分を要して添加する。反応は 40℃ で 1 時間続け、次いで塩化アリル 15 ml を添加して反応を停止せしめる。得られたジブロックマクロマーは例 5-0 及び 5-2 で示した式（式中 n はポリスチレンの分子量が約 18,000 になるような値を及び m はポリインブレンの分子量が約 7,000 となるような値を示す）の構造を有する。ジブロックマクロマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィーで分析して分子量分布に極めて狭く、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  は約 1.1 より小である。

例 5-40

塩化アリル及び ~~ビニル~~ で末端化せしめたポリスチレン-ポリインブレンジブロックマク

及びエチレン

マーからのグラフト共重合体の製造

1  $\frac{1}{2}$  ガロンのケムコ反応容器に例 5 4 記載の方法で製造したジブロックマクロマー 200 ml (同形物として 40 g) をシクロヘキサン 1.8 g と共に仕込む。反応容器は高度に精製した窒素で 1 時間バージ処理を行なう。エチルアルミニウムセスキクロリド (ヘプタン中 25% 溶液) 22 ml を添加する。エチレンを反応容器中に導入せしめて圧を 44 psi に至らしめる。次に三塩化バナジウム 0.2 ml を加え、直ちに重合は開始され、温度は 27 °C から 55 °C に上昇する。圧が下降するに従つて 2 g/分の速度でエチレンを供給する。重合は 8 分間行ない、エタノール 10 ml を添加して停止せしめる。重合体は稀水酸化ナトリウム液、シクロヘキサンで洗滌し及び真空オーブン中乾燥して精製する。UV 分析により共重合体は 88.5% のジブロックマクロマーが含まれているのが判明した。共重合体の物理的性質を検して下記結果を得た：

降 伏 度 5790 psi

抗 張 力	5920 psi
延 び	77%
曲げ弾性率	$1.6 \times 10^5$ psi
熱ひずみ温度	120 °F (48.9 °C)
アイゾット衝撃値	1.0 フィート-ポンド/インチ

例 5 4

塩化アリルで末端化せしめたポリスチレン-ポリイソブレンジブロックマクロマーの製造

1 ガロンケムコ反応容器中に精製したベンゼン 2.5 g を入れ、これを 40 °C に加熱する。ジフェニルエチレンを指示薬として第 2 級ブチルリチウムで不活性化した後、ジブチルリチウム (ヘキサン中の 12% 溶液) 85.1 ml (0.044 モル) を注射器で注入する。温度 40 °C に保ち乍らスチレン 442 g を 18 分を要して添加する。添加終了後 10 分、イソブレン単量体 88.4 g を 4 分間を要して添加する。反応容器を 40 °C に 80 分間保つた後、塩化アリル 3.8 ml を添加して反応を停止せしめる。回収したジブロックマクロマーは例 5 4 及び 5 5 に記載し

た構造式 (式中 n はポリスチレンの分子量が約 1000 になるような値を示し、m はポリイソブレンの分子量が約 2000 となるような値を示す) を有す。重合体はゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析を行ないその分子量分布が非常に狭いことが示された、即ち  $M_w/M_n$  の比は約 1.1 より小である。

例 5 5

塩化アリル及びプロピルマグネシウムで末端化せしめたポリスチレン-ポリイソブレンジブロックマクロマーからのグラフト共重合体の製造

1  $\frac{1}{2}$  ガロンのケムコ反応容器に例 5 6 の方法で製造したジブロックマクロマーの 19.8 重量% のもの 155 g (乾燥固体として 80 g) を精製したシクロヘキサン 1.6 g と共に仕込む。エチルアルミニウムセスキクロリド溶液 (ヘプタン中の 25% 溶液) 22 ml を注射器を使用して添加する。次にプロピレンガス 19 g (85 g) を導入せしめる。バナジウムオキシトリク

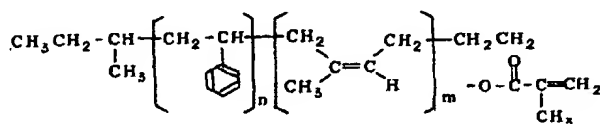
ロリド 0.2 ml を注入すると、エチレンの連続供給のもとに重合は直ちに開始される。エチレンは 2 g/分の速度で反応容器に 14 分間添加する (85 g)。重合は 24 時間行ない、イソプロパノール添加により停止せしめる。

共重合体溶液をステンレス鋼製ビーカーに移し、これに稀水酸化ナトリウム液 1 g 及びイルガノックス 1010 の 1 g を添加する。混合物アルデバリンコミキサ (Arde-Barino Mixer) で攪拌して触媒残渣を重合体から除く。共重合体を凝固させ、乾燥し、これは (1) 熱可塑性弾性体 (2) 高衝撃値プラスチックを得るための、市販 EPDM 及びポリイブレンを混合するためのアロイ剤 (3) 相容性及び、耐オゾン性を改良するため慣用のジエン基体ゴムで硬化し得る EP ゴムとして重要であることが判つた。

例 5 6

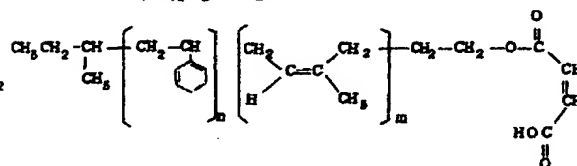
メタクリリルクロリドで末端化せしめ及びエチレンでマスクしたポリスチレン-ポリイソブレンジブロックマクロマーの製造

ステンレス鋼製ビーカーは精製したベンゼン 195.82g を仕込む。反応容器を 40℃ に加熱し及びジフエニルエチレンを指示薬として第 2 級ブチルリチウムで不活性化せしめる。次に第 2 級ブチルリチウム（ヘキサン中 12% 溶液）126.58g（1.9764 モル）を添加し、次いで温度を 36～42℃ に保ち作らステレン 19.47kg を 30～45 分に渉つて添加する。添加後イソブレン 48.62kg を添加し、次いでエチレンオキシド 0.88kg をジブロックリピン重合体をマスクするために添加する。マスクされたジブロックリピン重合体はメタクリリルクロリド 0.22kg を添加して停止せしめると次式のメタクリリル酸エステルを得る：



（式中 n はポリステレンの分子数が約 10,100 となるような値を示し m はポリイソブレンの分子数が約 25,000 となるような値を示す）。グルパーイエーションクロマトグラフィーによるジブロックリピン重合体の分析は重合体の分子数分布は極めて狭いことを示し、即ち  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  の比は約 1.1 より小である。回収した被マクロマーにはその早期に酸化されるのに対して安定化させるためにアグライトスーパーライト（酸化防止剤）66g を添加する。

例 59 記載の方法に於てメタクリルクロリドの代りに当量の無水マレイン酸を置代えて同方法を繰返えすと下配式のポリステレン-ポリイソブレンジブロックリピン重合体のマレイン酸半エステルが得られる：



（式中 n 及び m は上記に規定したような正の整数を示す）

上記マレイン酸半エステル末端基を有するマクロマーを塩化ビニルと共重合せしめると（マクロマー 10 重量部、塩化ビニル 90 重量部及び連鎖移動剤から）加工性及び強度の面で優れた性質を有する化学的に結合された、相分離グラフ共重合体が得られる。このグラフ共重合体をポリステレン（DOW 666）と混合すると優秀な性質が得られる。

例 59

ポリステレン-ポリイソブレンジブロックリピン重合体-メタクリル酸エステル及びステレンよりのグラフ共重合体の製造

例 59 記載に従つて製造したメタクリレートエステル末端基を有するポリステレン-ポリイソブレンジブロックリピン重合体を使用し下記方法により懸濁共重合を行なう。水性溶液及び単量体溶液はいずれも使用する前に新たに調製する。水性安定剤溶液及び単量体溶液の組成を下

記に示す：

#### 水性安定剤溶液

蒸留水	575g
ポリビニルピロリドン (Luviskol K-90)	0.625g

#### 単量体溶液

末端メタクリレートマクロマー (例 59)	291g (ベンゼン 中の 25.9% 溶液、 75.4g)
ステレン	177g
ベンゼン (溶剤)	52g
AIBN (開始剤)	1.55g

水性安定剤溶液はよくすすいだ石英製の瓶に入れ、石英製瓶はマイラー (Mylar) フィルムを織布したブチルゴムガスケット処置した蓋を施す。瓶は単量体溶液の添加前に注射針を通して、減圧でバース処理を行なう。次いで単量体溶液を注射針を使用して瓶に供給し、瓶を減圧浴に入れ、65℃ に 20 時間 50 rpm の速度で回転させる。次いで懸濁体を冷却し、処理し、

水洗し、風乾し及び室温で暗に乾ける。117 gの共重合体が回収されたが、これはステレンの95%収率に相当する。

化学的に結合された、相分離グラフト共重合体はプレス成形して透明なプラスチックとなし、このものは下記物理的性質を有する：

曲げ弾性率	190,000 psi (13,360 kg/cm <sup>2</sup> )
加熱しずみ温度	170°F (77°C)
アイゾット衝撃強度	1.1フィート/ポンド・インチ -9.5

上記データから明らかなように、共重合体は極めて特許すべき物理的性質を有し、なおその上有利なことに透明である。

例  $\frac{44}{5-1}$

ビニル-2-クロルエチルエーテルで末端化せしめたポリステレン及びアクリル酸エチルからのグラフト共重合体の製造

脱イオン化した水500g中のオクタルフエノキシポリエトキシエタノール(乳化剤)1gの溶液に、ウオーリング混合機で激しく攪拌

度12600を有するポリ(α-メタルスチレン)マクロマー50g及びアクリル酸ブチル450gのトルエン1000g中の溶液を70℃に於て溶液でパーシ処理し、次いでアゾビスイソブチロニトリル1gで処理する。70℃の温度に24時間浸すとグラフト共重合体の溶液が得られ、これをガラス板上に圧縮する。乾燥したフィルムは確かに粘着性を有し、上記の如くシクロヘキサンで抽出し及び抽出物を蒸発することによつてポリステレンセグメントを含有することが示される。

例  $\frac{46}{5-5}$

メタクリリルクロリドで末端化せしめたポリステレンマクロマー及びアクリル酸エチルのグラフト共重合体の製造

例6記載に従つて製造した平均分子量10,000を有し、メタクリリルクロリドで末端化せしめたポリステレンマクロマー21g、アクリル酸エチル28g及びアゾビスイソブチロニトリル0.055gの混合物を溶液に於て調製し、これ

し乍ら、例1記載によるポリステレン生成物50g及びアクリル酸エチル10gの溶液を添加する。得られた分散体は溶液でパーシ処理を行ない、攪拌下65℃に加熱し、次いで重合を開始させるために過硫酸アンモニウム0.1gを添加する。次にアクリル酸エチル200g及び2%水性過硫酸アンモニウム溶液0.5gを少しづつ時間を費して添加し、この間温度は65℃に保つ。得られたグラフト共重合体エマルジョンはガラス板上に圧縮し、乾燥に於て空気中で乾燥せしめ柔軟な独立のフィルムとする。フィルムは、ポリステレンを溶解するシクロヘキサンで抽出することによつてポリステレンセグメントを含有することが示されるが、シクロヘキサン抽出物はその蒸発に於て何ら残渣を残さない。

例  $\frac{45}{5-5}$

クロル酢酸ビニルで末端化せしめたポリ(α-メタルスチレン)及びアクリル酸ブチルのグラフト共重合体の製造

クロル酢酸ビニルで末端化せしめ、平均分子

量を67℃に於て溶液抽出液中18時間浸す。得られた生成物は強靱な、乳白色の物質で、160℃に於て成形することが出来、透明な、強靱な透明のシートが得られる。

例  $\frac{18}{5-4}$

末端メタクリレートポリステレンのホモ重合

例8記載の末端メタクリレートポリステレンを下記組成で懸濁重合によりホモ重合条件下処理する：

水性溶液

5% Lemol 42-88 (ポリビニルアルコール) 5.0g

蒸留水 500.0g

単量体溶液

末端メタクリレートポリステレン 20.0g

ラクロイルパーオキシド 0.16g

ベンゼン(チオフェンを含まず) 50.0g

水性ポリビニルアルコール溶液を精浄化した石英製瓶中に入れ、これを溶液で15分間パーシ処理する。次にこれに末端メタクリレートポリステレンマクロマー溶液を入れ、溶液を2分

間通じた後、乾燥する。残は70℃の真空浴中で17時間乾燥する。

生成物は溶解し、乾燥し、これをテトラヒドロフラン (THF) 中に溶解してゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析に供す。THF 溶液中にはゲルは存在していない。GPC クロマトグラムに於いて、52 カウントに於ける未反応のマクロマーのピークの後の全体のピーク域に対する比は未反応のマクロマーが75.9%であることを示した。従つてGPCの分析は確かに24%のマクロマーが反応したことを示しており、この転換では低分子量の重合体が得られるに過ぎない。

参考例 5-5

#### ポリステレン存在下のアクリレート重合

本例は、ポリエチレンはアクリレート主鎖中にポリステレンセグメントでグラフトしないにも拘らず、本発明によるマクロマーはアクリレート又はその他の重合性単量体と末端二重結合により共重合することを説明するものである。

ステレンピーク面積/9の換算値を使用して測定した。

#### 未反応ポリステレンのGPC測定

注入した生成物重量(g)	ポリステレンピーク面積(%)	注入した原料中 <sup>(a)</sup> の未反応のポリステレン(g)	生成物中の未反応ポリステレン(%)
0.008059	0.1778	0.00268	5.53

(a)標準66.5g 面積/1.000gマクロマーより計算

上記測定により重合体生成物は未反応のポリステレンを5.5%含むことを示す。従つて重合中ポリステレンマクロマーへのアクリル酸エタルのグラフト反応は全く起らなかったか又は起つても極少に過ぎない。

例 5-6

#### ポリステレン側鎖及びポリ(ブタジアクリレート)主鎖を有するグラフト共重合体の製造

沈澱し乾燥し、物を蒸らし、結晶を溶かし、石英瓶中で下記成分を仕込む：

塩化亜鉛を付した三頸フラスコ中下記成分及び方法で攪拌下重合試験を行なう：

#### 重合成分

ポリステレン <sup>1)</sup>	18.0g
アクリル酸エタール(R&B 46371)	42.0g
AIBN (VAZO)	0.168g
ベンゼン(チオフェンを含まず)	120.0g
DMBO (試薬級)	120.0g

1) 約10,000の分子量を有しメタノールで停止せしめポリビニルポリステレン。

原料をフラスコ中に仕込んだ、透明な溶液は結晶をゆるやかに通じ乍ら61ないし80℃の範囲で15時間加熱する。反応完了後、重合溶液の全固体含量は19.6% (理論値：20.0%) である。

生成物混合物は沈澱せしめ、これをテトラヒドロフランに溶解しGPC分析に供す。未反応のポリステレンは、秤量し注入した既知原料のGPCクロマトグラムのポリステレンピークの面積から及び下記に示す標準ポリステレンのポリ

末端メタクリレートポリステレン (例8の方法で製造、但し $\bar{M}_n=11000$ )	15.0g
アクリル酸ブタール(Rohm & Haas 3480)	45.0g
AIBN (VAZO)	0.09g
DMBO (試薬級)	195.0g
ベンゼン(チオフェンを含まず)	195.0g

ベンゼン/DMBO 溶液中に先ず末端メタクリレートポリステレンを溶解し、次いでアクリル酸ブタール及びVAZOを溶解する。得られた均質の溶液を結晶を元とした瓶中に注射器を使用して導入せしめる。瓶は67℃の真空浴中に入れ50rpmの速度で回転させる。注射針で原料を採取し、75分、120分及び210分毎に10% MEHQ で停止せしめる。300分の重合時間後、瓶中の残りの内容物をエタノール中の10% MEHQ 4滴で停止せしめる。

アクリル酸ブタール転換率は原料の一部の全固体の量を測定して求める。残りの原料はメタノール中で沈澱せしめ、乾燥し及びTHF中に溶解してGPC分析に供す。末端メタクリレートポリ



ステレンはGPCクロマトグラムに於て51カウントでピークを有す。15、120、210及び300分に於ける生成物のGPCクロマトグラムは51カウントに於けるピークが消失していることを示す。GPCクロマトグラムの分析はグラフト共重合体の25.6%はポリステレンであり、74.4%はポリ(ブチルアクリレート)であることを示す。

上記方法を、分子量11000を有し、 $\bar{M}_w/\bar{M}_0$ の比が約1.1より小である同一の末端メタクリレートポリステレンを使用し、これと量を増加したアクリル酸ブチルと、又はアクリル酸ブチルをアクリル酸エチル及びメタクリル酸メチルと置換えて共重合せしめることによつて繰返した。表4にはこれら共重合体についての結果をまとめたものである。

表 4  
DMBO/ベンゼン溶液中で製造した末端メタクリレートポリ  
ステレンアクリリック共重合体の組成

共重合体	(a) 供給単量体 中のマクロ マー(%)	重合時間 (時)	共重合体 転換率	マクロマ ー転換率	共重合体 組成(マク ロマー%)
BA	25	2	56.2	57.5	25.6
		3.5	62.5	65.7	26.0
		5	75.6	85.5	27.4
BA	50	2	15.5	18.4	57.7
		4.75	67.0	77.0	55.5
EA	25	2	25.2	50.1	50.2
		3.5	58.5	67.2	27.6
		5	77.6	90.4	28.0
BA	50	4.75	69.0	80.7	53.9
MMA	25	2	15.5	10.5	18.2
		5	48.5	55.4	26.9
MMA	50	2	12.0	22.9	65.6
		4.75	55.7	52.0	47.5

(a) St/MMA=末端メタクリレートポリステレン、11000、 $\bar{M}_0$   
末端メタクリレート基

EA = アクリル酸エチル

BA = アクリル酸ブチル

MMA = メタクリル酸メチル

例 48  
ポリステレン側鎖及びポリ(メチルメタクリレート)主鎖を有するグラフト共重合体の製造

精浄化した石英製瓶に水を施し、減压下でバッチ処理し、これに下記成分を仕込み、74℃の反応条件中で17½時間重合する：

末端メタクリレートポリステレン	27.5g
(例8の生成物)	
メタクリル酸メチル	110.0g
ベンゼン(チオフェンを含まず)	415.0g
AIBN (VAZO 64)	1.10g
モドデシルメルカプタン	0.70g

生成したグラフト共重合体は、一部はメタノール中で、もう一部はシクロヘキササン中で沈降せしめて回収し、結合収率87%を得た。シクロヘキササン又はメタノールから得られた生成物から透明な、もろいフィルムが得られる。末端メタクリレートポリステレン単独ではGPCのクロマトグラムの52カウントに於てピークを有す。しかし加工しない生成物のGPCクロマト

グラムでは52カウントで未反応のメタクリレートマクロマーは認められなかつた。従つて末端メタクリレートマクロマーはすべてメタクリル酸メチルと共重合したことが確認された。

例 49  
懸濁共重合によるポリステレン側鎖及びポリ(ブチルアクリレート)主鎖を有するグラフト共重合体の製造

本例に於ては例48で使つたのと同じ末端メタクリレートポリステレン( $\bar{M}_w=11000$ 及び $\bar{M}_w/\bar{M}_0$ は約1.1より小で例8記載により製造)を使用した。先ず精浄化し、水を施し減压下でバッチ処理した石英製瓶に下記成分を仕込む：

蒸留水	150.0g
レモール 42-88 (ポリビニルアルコールの5%溶液)	5.0g
オニオンナトリウム	0.80g
オニオンナトリウム	0.05g

次に下記溶液を攪拌器を使用して液中に導入させる：

末端メタクリレートポリステレン 20.0g  
 アクリル酸ブチル 50.0g  
 ラウロイルパーオキシド 0.1g

瓶は65℃の温度に於て16時間回転させ、  
 次いで86℃に2～3時間加熱する。生成する  
 粒子を水洗、圧過及び乾燥する。フィルムに取  
 形したものは透明で、ゴム状で強靱である。フ  
 イルムの透明度からは少量の未反応末端メタク  
 リレートポリステレンが存在することが認めら  
 れる。

DMBQ/ベンゼン溶液中の共重合とは異なり、  
 懸濁重合に於ける末端メタクリレートポリステ  
 レンのアクリル系単量体に対する反応性は文献  
 による反応性比率から予想される。表5に示さ  
 れているように、重合性マクロマーはアクリル  
 酸ブチル単量体より大きい相対反応度を有する。  
 末端メタクリレートポリステレン( $M_1$ )のアク  
 リル酸ブチル( $M_2$ )に対する相対反応性比 $r_2$ は  
 約0.4(表5)である。これは文献によるメタ  
 クリル酸メチル/アクリル酸ブチルの値0.37

に相当している。

表 5

懸濁重合による末端メタクリレートポリステレン-アクリル  
 酸ブチル共重合体の組成

供給単量体 中のマクロ マー %	重合時間 (分)	アクリル酸 ブチル転換 率(%)	マクロマ ー転換 率(%)	共重合体 組成(マ クロマ ー %)	$r_2 = \frac{BA \text{ 転換率}}{\text{マクロマー転換率(%)}}$
50	90	29.2	47.0	41.5	0.6
	135	60.4	79.6	55.6	
	180	68.9	81.9	55.1	
50	45	7.0	15.5	68.9	0.45
	90	10.1	26.5	71.9	0.58
	135	67.4	81.0	54.6	
	180	79.0	85.6	52.0	

例 50

懸濁共重合によるポリステレン側鎖及びエチル  
 アクリレート/ブチルアクリレート主軸鎖を有  
 するグラフト共重合体の製造

本例例8記載の方法により製造した、分子量が約  
 14000で、 $M_w/M_n$ 比が約1.1より小である  
 末端メタクリレートポリステレンを使用し、下  
 記方法により懸濁共重合を行う。水性溶液及び  
 単量体溶液は共に使用前に新たに調製した。水  
 性安定剤溶液及び単量体溶液の組成を下記に示  
 す：

#### 水性安定剤溶液

蒸留水 500.0g  
 5% Lemol 42-88ポリビニルアルコール溶液(Borden) 30g  
 オニウムナトリウム 1.6g

#### 単量体溶液

末端メタクリレートポリステレン 50.0g  
 アクリル酸エチル(Rohm & Haas) 35.0g  
 アクリル酸ブチル(Rohm & Haas) 35.0g  
 ベンゼン(チオフェンを含む) 14.0g

ラウロイルパーオキシド

0.084g

蒸留水に Lemol 42-88 を溶解して5%ポリ  
 ビニルアルコール溶液を調製する。水性安定剤  
 溶液をすすいだ石英製瓶に仕込み、瓶に Mylar  
 フィルム貼付したブチルゴムガスケットキャッ  
 プで蓋をする。単量体を導入せしめる前に瓶を  
 注射針を使用して真空でバージ処理する。次に  
 単量体溶液を皮下注射器を使用して瓶中に仕込  
 み、瓶は瓶重合槽中に入れ、55℃に於て16  
 時間30rpmの速度で瓶を回転させる。重合反  
 応は下記温度週期を使用して完了せしめた。即  
 ち浴温を65℃に上昇せしめて5時間、80℃  
 に1時間及び92～95℃に4時間保った。懸  
 濁物は冷却し、圧過し、水洗し及び室温で乾燥  
 する。

粒子は分析及び物理的検査のために145℃  
 のロール温度に於て2分間粉砕する。収率は理  
 論値の91.6%である(粉砕中いくつか損失が  
 あつた)。生成物中の未反応の末端メタクリ  
 レートポリステレンは3.5%である。

表 6

1:1のBA:BAと末端メタクリレートポリステレン50%

## との共重合体の性質

未反応マクロマー(%)	5.3
粉碎し成形した試料中の不溶性ゲル含量(%)	0.4
DSCによるアクリル性弹性体成分の $T_R$	-57
水分の吸収、24時間、概略値	-0.5
降伏度、(psi)(a)	360
抗張力、psi(a)	1630
限界伸び、% (a)	475
永久伸び(原の長さについての増加率%) (a)	55

(a) 抗張力試験はインストロンで10インチ/分のクロス

ヘッド速度で行った。

例 5/5

懸濁重合によるポリステレン側鎖及びポリ(ブ  
チルアクリレート)主鎖を有するグラフト共

## 重合体の製造

温度調節水浴中に浸した内側2本のガラス樹  
脂容器(直径12.7mm)中に蒸留水600g、  
5% Lemol 42-88 ポリビニルアルコール溶液

物理的試験に使用するための試料は、不溶性  
ゲルを除去するために乾燥した粒子を簡単に粉  
砕してから成形試験片を調製した。GPC による  
未反応の末端メタクリレートポリステレンの測  
定のために粉碎した生成物を THF に溶解する。  
粉碎に際して剪断されていないものの成形した  
試料は一般最高の物理的性質を示さない。分析  
に使用するための生成物は極めてしつかりした  
噴合せを有し、ロール強度が145ポンドの実験室  
用ミルで2分間粉碎した。抗張力試験のための  
試料は170ポンド及び1100 psi に於てプレス  
成形した。この際試料が所要の温度に達するま  
では接触する程度の圧を掛け、所要温度に達し  
てから充分の圧を掛けて成形し、なお冷却して  
いる際も亀裂が形成されないように同圧力を掛け  
ておいた。

本例による末端メタクリレートポリステレン  
共重合体が50%混じったシート成形体(19  
ミル)は強靱で透明であり、なおその他の性質  
は表6で示した。

(Borden) 3.0g 及びオニオン酸ナトリウム 3.20  
g を含む水性安定剤溶液を入れる。反応容器に  
は置流冷却器、温度計、窒素導入管及び4 1/2  
インチ長さの一片の三日月形のテフロン棒を有す  
る攪拌機が装備されている。水溶液を加熱して  
いる間に容器を窒素で100~200 cc/分の割  
合で50分間バース処理する。窒素の流れを減  
じ、単量体溶液 225.2g を容器中に導入せし  
める。単量体溶液は、例8記載の方法で製造し  
た、分子量約11000、~~テトラリル酸ブチル~~  
~~4-4-0-0~~を有する末端メタクリレートポリス  
チレン 60.0g、~~7791087940.0g~~ (チオフェンを含ま  
ず) 28.0g 及びラウロイルパーオキシド

(Alperod, Lucido) 0.280g よりなる。攪拌機  
はその棒が表面下1.5インチのところにあるよ  
うに調整し及び最初300 rpm の速度で回転せ  
しめ、次いで230 rpm に減ずる(攪拌速度が  
遅いと単量体の滞留が認められる)。浴の温度  
は内温が60~61ポンドに保たれるように62ポ  
ンドに保持する。1 1/2時間後には単量体小滴が粒子

に転換されるのが認められる。5 1/2時間後に内  
温を90ポンドに上昇せしめ、更に1 1/2時間後に重  
合を終了する。生成物は60メツシの篩を通し  
て篩過し、蒸留水で洗滌し及び室温に放置して  
乾燥する。乾燥した重合体粒子(長さ5~12  
mm、直径3~4mm)の重量は190.7gであつ  
た。粉碎(145ポンドに於て2分間)した後、170  
ポンドに於て10分間成形して透明な弹性体が得ら  
れた。

表7には上記例記載の方法による懸濁重合で  
製造した本発明によるマクロマーを共重合させ  
ることによつて得られた物理的性質を示す。

表 7

マクロマー／アクリル共重合体<sup>(a)</sup>の物理的性質

マクロマーの型 番号	共単量体	降伏強度 (psi)	抗 張 力 (psi)	延 び (%)	永 久 延 び (%)	瞬間回復率 <sup>(b)</sup> (%)
B11 MA20	1:1EA:BA	—	820	800	0~2	98.5
B11 MA25	1:1EA:BA	130	1420	790	5	95
B11 MA30	1:1EA:BA	380	1500	810	40	87
B11 MA55	1:1EA:BA	560	1930	560	50	77
B16 MA25	1:1EA:BA	—	1510	730	10	96.8
B16 MA25	2:1EA:BA	—	1800	700	23	91
B16 MA30	1:1EA:BA	270	1660	550	22	91
B16 MA40	1:1EA:BA	1220	2170	400	108	—
B16 MA45	1:1EA:BA	1760	2490	380	128	—
B11 MA45	EA	2090	2400	290	140	—
B16 MA55	BA	2540	2030	276	105	—
B16 MA50	1:1EA:BA	2680	2950	240	125	—

(a) 厚み1.8~1.9ミルの試料をインストロン上10インチ/分の速度で引張る。

(b) 回復率 = (延び率 - 永久延び率 / 延び率) × 100

(c) B11 MA = ポリスチレン、分子量11000、メタクリレート末端基

B16 MA = ポリスチレン、分子量16000、メタクリレート末端基

上記例(例<sup>47</sup>及び<sup>48</sup>)は、本発明による重合性マクロマーは共重合して、主軸鎖中に均一の割合で組み込まれ、転換によつて変化するを示している(表4)。このデータ(表4)は、共重合体の最初の組成は最初の仕込割合( $r_2 = 1$ )と同じであることを示している。末端メタクリレートマクロマーの上記作用効果についての理由は未だ理解されないが、その効果は再現性を有するものである。これら試験の結果は、例えば非常に低いモル濃度に於けるマクロマーのよりの非常に大きな単量体ではポアソン分布が選せられることを示す。どのような分布は予期し得る、均一のグラフト重合体構造の合成を可能ならしめる。表3にはこの型の共重合に於ては $r$ 値は文献公知の $r$ 値と一致することが示されている。

表から判るように、マクロマーの低水準のもの(20~30%)では生成物は熱可塑性弾性体で良好な回復性を有している。マクロマーが更に30~45%含量のものでは、生成物は柔

軟性の熱可塑性物質で、マクロマーの含量が増加するに従つて抗張力及び降伏強度が増大し、伸び及び回復率は減少する。

期待されるように、マクロマー／アクリレート共重合体は可塑性弾性体として多くの将来性のある用途を有している。例えば機械油中にマクロマー／EA/BAのターポリマーを存在せしめると、重量に5日間後に重量の増加は僅かに0.9%である。試料の強度及び回復度は油中に於て何ら影響を受けないのである。この熱可塑性弾性体の使用温度範囲は約-50ないし+50℃と評価される。耐油性及び砕け強度はマクロマー共重合に使用する共単量体組成で変化する。ポリスチレンよりも高いガラス転移温度を有するマクロマーの用途はこれらの製品高温限界を著るしく改良する。

これら生成物は、炭化水素溶剤、油類、水、グリコール類等と接触する場合に於ても、ガスケット、O-リング、封緘剤、接着剤等のような多岐にわたる用途のために重要であることが判明

した。射出成形の可能なこと及び抽出され得る硬化成分を有しないことは本発明の新規マクロマーグラフト共重合体で得られた有利性の中でも著しいものである。

例 <sup>52</sup>  
~~52~~

ラテックス共重合によるポリステレン側鎖及びポリ(アクリル酸ブチル)主鎖鎖を有するグラフト共重合体の製造

本例 8 記載の方法で製造し、約 13000 の分子量を有する末端メタクリレートポリステレンマクロマーをアクリル単量体と、下記処方及び方法を使用して安定なラテックスを製造した：

溶液 A

蒸留水(煮沸して酸素でバージする)	476.0g
炭酸水素ナトリウム 5% 溶液	16.0g
Igepal Co-880 溶液 (GAF, 10% 水性溶液)	80.0g

溶液 B

アクリル酸ブチル	280.0g
末端メタクリレートポリステレン ( $M.W. = 13,000$ , $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.1$ )	120.0g

ービン攪拌機で攪拌する。酸素でバージし、攪拌を開始し(500 rpm)、この間温度を上昇せしめ、67℃に保つ。500 rpm で5分間攪拌した後、攪拌機の速度を低くし、175 rpm に保つ。上記温度に19時間保つた後、反応容器の内容物を冷却して室温に至らしめる。ラテックスは布で濾過する。得られた重合体の全固体含量は59.2%であり及び25℃(LVI 60 rpm)に於けるブルックフィールド粘度は11.9 cpsであり、粒子の大きさは2ミクロン、 $pH$ は7.6であり及び2サイクルの凍結安定性を有す。分析の結果、僅かに1.5%の末端メタクリルポリステレンが未反応で残っているのに過ぎないことが示された。

例 <sup>53</sup>  
~~53~~

ラテックス共重合によりポリステレン側鎖及びポリ(アクリル酸ブチル)/ポリ(アクリル酸エチル)共重合体主鎖鎖を有するグラフト共重合体の製造

下記処方により上記例 <sup>52</sup>  
~~52~~ 記載と同一方法で

トルエン 40.0g

Minato 401 (60%活性, Stephan  
Dデシルベンゼンスルホン酸カルシウム) 15.6g

ニードデシルメルカプタン 0.20g

2. 溶液 C

ラウロイルパーオキシド溶液  
(トルエン20.0g中1.6g) 21.6g

生成物の分子量は処方中のメルカプタンを消去することによつて増大される。

水浴中で冷却し、CB 4AMP 型の8000 rpm 回転のブラックアンドデッカーホモゲナイザーを装着した内容1.5ℓのステンレス鋼製のビーカー中でエマルジョンを調製する。溶液Aをビーカー中に入れ、酸素で清掃する。ホモゲナイザーを駆動せしめ、溶液Bを1分以内に導入せしめ、更に10分間攪拌する。次いで溶液Cを添加し更に2分間攪拌する。

上記エマルジョンを、縦横6インチと $\frac{1}{4}$ インチの防音板4枚を取付けた内容2ℓのガラス製脂肪器に入れ、これを縦5インチ、6枚羽根タ

ラテックス共重合を行なう：

溶液 A

蒸留水(煮沸して酸素でバージ)	401.5g
炭酸水素ナトリウム 5% 溶液	17.6g
Igepal CO-880 溶液 (GAF, 10% 水性溶液)	77.0g

溶液 B

アクリル酸エチル	154.0g
アクリル酸n-ブチル	154.0g
末端メタクリレートポリステレン ( $M.W. = 13,000$ )	132.0g

キシレン 44.0g

Minato 401 (60%活性, Stephan,  
Dデシルベンゼンスルホン酸カルシウム) 12.9g

ニードデシルメルカプタン 0.07g

溶液 C

ラウロイルパーオキシド溶液  
(キシレン22g中0.9g) 22.9g

上記指図の如く、エマルジョンは例 <sup>52</sup>  
~~52~~ 記載と同一の方法で製造したが、重合は55℃で4時間、更に95℃2時間で終了する。アクリル

酸ブチル/アクリル酸エチル/マクロマー重合

体ラテックスの固体含量は45.6%であり、粒子の大きさは3~4ミクロンであり及び $\eta_{sp}$ は7.5である。ラテックス重合体には凝固は起らないが、これは例<sup>52</sup>に記載により製造された重合体と同じである。

例<sup>52</sup>及び<sup>53</sup>に記載の方法で製造したクラフト共重合体は上記懸濁重合で製造したものと同一物理的性質を有する。

例<sup>54</sup>及び<sup>55</sup>に記載の方法で製造したクラフト共重合体の製造

例<sup>54</sup> 8 記載の方法により製造し、分子量11000を有する末端メタクリレートポリステレン50gを、AIBN (VAZ054) 10gを含むジメチルホルムアミド120.0g中に溶解した溶液を石英製瓶の中に仕込む。瓶は蓋を施し真空で15分間バージする。注射器でアクリロニトリル31.5gを瓶中に注入し及び瓶は真空重合槽中で67℃に於て18時間回転させる。更に90~95℃に5時間加熱して終る。粘潤な溶液をジメチル

ホルムアミドで希釈し及びメタノール中で沈澱せしめて生成物を粉末として回収する。これを150℃に於て5分間成形したフィルムは良好な流れ性を有し、黄色を呈するが透明である。成形フィルムが乳白色を呈していないので、未反応のポリステレンマクロマーは存在しないか又は極めて僅少であることを示す。例えば未反応のポリステレンを含むポリアクリロニトリル生成物はにじるか又は乳白色を呈す。

例<sup>55</sup> 8 記載の方法で製造し、分子量14000を有し、その $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の比が約1.1より小である末端メタクリレートポリステレンを塩化ビニルと、石英製の瓶中下配成分を仕込んで共重合させる。

蒸留水	500.0g
Lemol 42-88、5%溶液 (PVAl)	5.0g
オニオン酸ナトリウム	0.40g

である)。従つて末端メタクリレートポリステレンの塩化ビニルとの共重合は本質上完全に行なわれた。

ラウロイルパーオキシド	0.34g
末端メタクリレートポリステレン	14.56g
塩化ビニル	85.4g

蒸留水、Lemol 及びオニオン酸ナトリウムよりなる溶液に末端メタクリレートポリステレン及びラウロイルパーオキシドを添加して瓶を氷水中に冷却する。瓶中に塩化ビニルを凝縮せしめ、これを蒸発するに任せて正しい秤量値に達せしめることにより空気を追出す。瓶は直ちにmeyer 塗布した、ブチルゴムガスケット蓋を施す。瓶は55℃の真空重合槽中で19時間回転させ、過剰量の塩化ビニルは気散させ及び液中の固体物はブナーフアンネルで濾過し、蒸留水で洗滌する。クラフト共重合体を92.5g得たがこれは91.2%の塩化ビニル転換率に相当する。生成物のGPCクロマトグラムにより、50.5カウントに於て未反応の末端メタクリレートポリステレンは認められなかつた。(分子量16000を有する末端メタクリレートポリステレンのGPCクロマトグラムのピークは50.5カウント

例 56  
78

ポリスチレン側鎖及び塩化ポリビニル主鎖を有するグラフト共重合体の製造

下記処方及び方法に従つて懸濁重合を行うことにより、例8記載の方法で製造され、分子量約11000を有する末端メタクリレートポリスチレンと塩化ビニルとのグラフト共重合体を製造した：

## 溶液A

蒸留水	150.0g
5% Lemo 8 42-88 ポリビニルアルコール	1.5g
オニオンナトリウム	0.2g

## 溶液B

末端メタクリレートポリスチレン	50.0g
ラウロイルパーオキシド	0.125g
塩化ビニル	50.0g

3個の石英製瓶の各々に上記溶液A 150gを仕込み、溶液を窒素で30分間バージ処理する。末端メタクリレートポリスチレン及びラウロイルパーオキシドを加え、瓶は氷水中で冷却

する。精過剰量の塩化ビニルを瓶中に凝集せしめ及び正しい秤量値に達するまで気散せしめて空気を追出す。瓶は直ちにブチルゴムガasket処理し、マイラー塗布した蓋を施す。瓶は50℃の瓶重合浴中50rpmに於て回転せしめる。各瓶は夫々2.5時間、5時間及び15.5時間後に浴から取り出し、直ちに塩化ビニルを気散せしめる。瓶中の固体はブフナーフアンネルで伊過し蒸留水で洗滌する。生成物は先ず風乾し、次いで50℃の真空オーブン中で乾燥する。生成物混合物の各々はTHF中に溶解する。THF溶液の一部を採りGPC分析を行ない、残りは過剰量のシクロヘキサン：ヘキサン(3：2)の溶液中に添加して共重合体を沈澱せしめる。沈澱を伊過し、シクロヘキサン：ヘキサン3：2の溶液で洗滌して未反応のマクロマーを除く。精製した共重合体は乾燥して塩素分析を行なり。各々の分画から得られた生成物の塩素含量から算出した共重合体組成を表8に示す：

表 8

種々の転換度における50/50の末端メタクリレートポリスチレン/塩化ビニル単量体仕込みよりの共重合体の組成

重合時間(時)	共重合体組成		
	Vcl (a) 転換率(%)	マクロマー(%) (08分析による)	マクロマー(%) (GPCによる)
2.5	4.6	94	87
5	9.8	88	89
15.5	55.4	54	63

(a) 生成物収率から算出

THF溶液の上記分画以外のものを伊過して測定した。既知の固体の溶解量をGPC中に添加する。未反応末端メタクリレートポリスチレンのクロマトグラムの3.1.4カウントのピークを切り取つて秤量し及び試料中の未反応マクロマーを測定した。GPCデータから算出した共重合体組成は塩素分析から算出したものとよく一致し、これらも表8に示した。

上記例から判るように、本発明による重合性

マクロマーは、塩化ビニルとのポリスチレングラフト重合体を製造するための便利な方法を提供するものである。これら塩化ビニルとのグラフト共重合体は、そのグラフト生成物の溶解流れがPVCホモ重合体より改良されているので何ら加工上の補助手段を必要としない。塩化ビニルとの低水準のマクロマー共重合体でも、粉碎処理したもののシート又は成形資料はPVCホモ重合体対照よりも著しく透明度がよい。

本発明によるマクロマーは塩化ビニルと溶液重合、塊状重合又は遊離基開始剤を使用する慣用の懸濁重合により共重合せしめることが出来る。末端メタクリレートポリスチレンマクロマーは塩化ビニルと、10多ないし50%のマクロマー水準に於て懸濁重合で共重合される。低い又は中程度の転換の試料の共重合体組成は重合体混合物のGPC分析により及び分画された試料の塩素分析により測定された。塩化ビニルの種々の転換率に於ける50/50のマクロマー/VCL単量体仕込みによる重合の生成物混合物の多数の

GPCクロマトグラムの分析を行なった。これらクロマトグラムの分析は51.4カウントに於けるマクロマーピークは重合早期に於て速かに消失する。これら共重合に於ては総べて、10~20%の塩化ビニル転換率に於て末端メタクリレートステレンの殆んどが全部共重合することが判明した。GPC及び生成物収量データから算出された、種々の単量体仕込み組成に於ける低転換率共重合体組成のいくらかが表9に示されている。表9の最終欄には、文献によるメタルメタクリレートの $r$ 値( $M_1$ )及び塩化ビニルの $r$ 値( $M_2$ )を夫々末端メタクリレートポリステレン及び塩化ビニルの $r$ 値と仮定して( $r_1=10$ ,  $r_2=0.1$ )、アルフレイゴールドフィンガー(Alfrey-Goldfinger)の共重合の式から算出した共重合体組成の理論値が記載されている。このデータから、共重合体組成値は、マクロマー二重結合の非常に低いモル濃度に於ても実験値の誤差範囲内で理論値とよく一致していることが判る。

例5及び9記載の方法で製造された末端ビニ

ルエーテルマクロマー及び末端半エステルマクロマーに対する塩化ビニルの相対的反応性を測定した。種々のマクロマーに対する塩化ビニルの転換率及び反応割合のデータを表10にまとめた。末端ビニルエーテルマクロマーは塩化ビニル( $r_2=1$ )と均一に共重合するようである。末端メタクリレートマクロマー及び末端マレイン半エステルマクロマーは塩化ビニルと、文献による塩化ビニルに対するメタルメタクリレート又はマレイン半エステルの反応性比から予想したように共重合する。マクロマーは塩化ビニルより一層早く反応して、例えば逐次的の添加の如き特別の重合技術を使用せずに組成上異種の共重合体を与えるのであるが、メタクリレート又はマレイン半エステルを末端基に持つマクロマー及び塩化ビニルの共重合研究により、これら系に於ては、マクロマーの末端基は相当する低分子量単量体と同じ共重合機構によつて支配されていることが判明した。

表 9

末端メタクリレートポリステレン( $M_1$ )の塩化ビニル( $M_2$ )との共重合に於ける共重合体組成

試料番号	供給単量体中のマクロマー	塩化ビニル転換率(%)	マクロマー <sup>(a)</sup> 転換率(%)	共重合体組成(マクロマー%)	マクロマー $r_1=10$ , $r_2=0.1$ の共重合体組成理論値 <sup>(c)</sup>
17-31	23.7	12.2	85.9	68.7	75.6
1-41	55.0	8.5	77.9	83.5	84.4
17-32	42.8	20.6		74.0 <sup>(b)</sup>	
1-43	50.0	4.6	81.9	87.4	
		9.8	83.0	89.4	90.9

(a) GPCクロマトグラムから算出

(b) 分画処理した生成物の元素分析から算出

(c) アルフレイゴールドフィンガーの式  $\frac{d(M_1)}{d(M_2)} = \frac{(M_1)}{(M_2)} \frac{r_1 \frac{(M_1)}{(M_2)} + 1}{\frac{(M_1)}{(M_2)} + r_2}$  から算出



表 10

マクロマー ( $M_1$ ) の塩化ビニル ( $M_2$ ) との共重合に於ける共重合体組成

供給単量体 中の量 (%)	マクロマーの型	塩化ビニル 転換率 (%)	マクロマー 転換率 (%)	共重合体組成 (マクロマーの%)	塩化ビニル転換率 (%)
					$F_2 = \frac{\text{マクロマー転換率}(\%)}{\text{マクロマー転換率}(\%)}$
15	810 VE	12.5	9.2	11.5	1.4
15	810 EV	16.8	19.6	17.1	0.9
20	810 EV	18.8	21.6	22.5	0.9
15	810 MHE, pH 10	12.9	59.5	35.0	0.35
15	810 MHE, pH 2.5	11.4	66.6	50.8	0.17
23.7	811 MA	12.2	85.9	68.7	0.14
55	811 MA	8.3	77.9	83.5	0.11
50	811 MA	4.6	51.9	87.4	0.14
50	811 MA	9.8	83.0	89.4	0.12

810 EV = ポリスチレン、 $\overline{M}_n$  10,000、ビニルエーテル末端基810 MHE = ポリスチレン、 $\overline{M}_n$  10,000、マレイン半エステル末端基811 MA = ポリスチレン、 $\overline{M}_n$  10,000、メタクリレート末端基例 52

ポリイソブレン側鎖及びポリスチレン主鎖を有するグラフト共重合体の製造

各例 11 に於て製造された末端メタクリレートポリイソブレンマクロマー 7.1 g を含むもの 37.0 g をロータリーエバポレーターで 50℃ 1 1/2 時間真空処理して溶剤を除く (6.1 g のヘプタンをなお残留する)。濃縮したマクロマーを含む丸底フラスコを隔壁で密着して窒素でバージする。スチレン 61.2 g、ベンゼン (チオフェンを含まず) 6.1 g、及び AIBN 0.51 g よりなる溶液 (スチレン 0.5 重量%) を注射器で導入せしめマクロマーをこれに溶解せしめる。透明の単量体溶液を注射器で、水性ポリビニルピロリドン溶液 (水 300 g、Luviskol K-90 (FV0 0.5 重量%) 0.24 g) を含むよく清掃した 12 オンス瓶に移す。瓶は蓋して簡単にバージ処理し及び 65℃ の重合反応槽中で回転せしめる。65℃ で 17.5 時間及び 95℃ で 3 時間を以て重合を続ける。得られた粒子は篩で通過し、

蒸留水で洗滌し及び真空下 40℃ で乾燥する。

生成物は 150℃ で 2 分間粉碎し、これに 0.40 g の Ionol OP 酸化防止剤を添加する。透明な、粉碎された生成物を 75.8 g 得る。スチレン転換率は 98% である。

例 53

ポリテトラメチレンエーテルジイソシアネート及びエビクロルヒドリンで末端化せしめたポリスチレンマクロマーのグラフト共重合体の製造

ポリテトラメチレンエーテルジイソシアネート、ポリテトラメチレンエーテルグリコール 290 g をテトラヒドロフラン 600 cc 中に溶解し、溶液を窒素でバージし、次いでこれにアブジョン会社 (Upjohn Co.) で Isonate 145 L として市販されている、構造がシブエニルメタンジイソシアネートと同じの液体ジイソシアネート 14.4 g (0.05 モル) を添加する。これら反応剤を含む瓶に蓋を施し、50℃ の浴に浸し約 30 rpm で回転させる。8 時間後に更に上記液体ジ

イソシアネート 7.2 g (0.025 モル) を添加し更に 8 時間反応させる。次に 2,4 - トルイレンジイソシアネート 4.35 g (0.05 モル) を添加し、更に同条件下 8 時間反応させる。

平均分子量 12000 を有し、エピクロルヒドリンで末端化せしめたポリステレンマクロマー 200 g のテトラヒドロフラン 100 cc 及び水 100 cc 中の溶液に充分量の稀硫酸を添加して pH を 2.0 に調整する。溶液を 65℃ に 8 時間攪拌してエポキシ基を完全にグリコール基に加水分解する。

テトラヒドロフラン 60 cc 中の上記ポリテトラメチレンエーテルジイソシアネート 60 g の溶液、上記ポリステレングリコール 60 g 及びテトラヒドロフラン 100 cc の混合物をスタナスオクトエート 0.6 g と共に重合用瓶に入れる。瓶は蓋して、窒素でバージし、65℃ の水浴中に 8 時間浸してグラフト共重合体を生成せしめる。一部をガラス板上に注型し風乾せしめると柔軟な、弾性を有するフィルムが得られる。こ

し風乾して柔軟な、弾性を有するフィルムとして分離する。その抗張力は 1000 psi である。マクロマーをアロイ化剤として使用するポリブレンド

ポリ塩化ビニルと本発明による低水準のマクロマー／ポリブタクリレートグラフト共重合体との混合物は、<sup>透明の</sup>明かに改良された加工性及び高い衝撃強度を提供する。僅かに 3% ほどのマクロマー／ポリ(ブタクリレート)グラフト共重合体を含む硬い塩化ポリビニル混合物は曲げ弾性率で稍低下が見られるが 22 フィート・ポンド／インチの切欠きアイソツド衝撃強さが得られる。本発明によるグラフト共重合体はポリ塩化ビニルの粉砕及び加圧成形に於ける融解性を改良するような作用を有する。塩化ポリビニルをミル上で結合させた後、低水準のマクロマー・ポリ(ブタクリレート)グラフト共重合体を混合するとバイゲン 110 及び 120 (Vegon) のような分子量がより高いポリ塩化ビニルに高い強度を与える。

特開昭51-125186(57)

れを小片に切断し、150℃、20～30 psi に於て成形して抗張力が 1500 psi のフィルムが得られた。

例 58

ポリテトラメチレンエーテルジイソシアネート及びポリステレングリコールのグラフト共重合体の製造

平均分子量 2900 を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール 87 g 及び例 58 記載の液体ジイソシアネート 4.3 g (0.015 モル) の混合物を含む反応瓶を蓋して、窒素でバージし及び 65℃ の水浴中に 8 時間浸す。得られた高分子ポリウレタングリコールを室温まで冷却し、平均分子量 8600 を有し、例 11 記載に従つて製造したポリステレングリコール 45 g 及びテトラヒドロフラン 350 cc を添加し及び瓶に蓋を施す。窒素でバージ処理してから上記液体ジイソシアネート 5.9 g (0.023 モル) を添加し、瓶は 65℃ に於て 8 時間運転させる。生成したグラフト共重合体はガラス板上に横層

例 79

ポリ塩化ビニル／マクロマーグラフト共重合体ポリブレンドの製造

下記成分を混合し及び 150℃ の実験室用ミル上で結合させる：

最初の混合物

バイゲン 120 (Lot 71-20 ポリ塩化ビニル)	96.0 g
ステアリン酸	1.0 g
ステアリン酸カドミウム	1.5 g
ステアリン酸バリウム	1.5 g

ミリング操作中は、ロール間隙は回転している層が保たれるように調節し、1/4 分毎に原料を切り返す。最初の混合物をミル上で 3 分間処理した後、例 70 の方法で製造したポリステレン銅鎖及びポリ(ブタクリレート)主軸鎖 (50/70) を有するグラフト共重合体 4.0 g を回転している層に添加し及び更に 5 分間ミリング操作を続ける。

加圧成形した試料 (170℃ 5 分) は透明であり、平均 22 フィート・ポンド／インチの切

欠きアイゾット衝撃強さを有するが、これに反してグラフト共重合体を加えない対照に対しては0.4~0.8フィート・ポンド/インチにすぎない。

ゴム様のポリステレン/ブテルアクリレートグラフト共重合体を塩化ビニルの重合体にアロイ化剤として使用する用途の他に、このゴム様成分は上の耐衝撃性プラスチックとしてステレン重合体又はステレンアクリロニトリル共重合体に添加することが出来る。グラフト共重合体とのポリ塩化ビニルのポリブレンドは酸に例外的の高い衝撃強さを有しており、パイプ、壁板、たて櫃、箱類等に使われる。このことは、ポリ塩化ビニルは衝撃強さが低いので全く予想出来なかつたものである。ポリ(メチルメタクリレート)も衝撃強さは低い、本発明による低 $T_g$ の又はゴム様のマクロマーと混合し又は共重合せしめた場合には衝撃強さは増大される。

ポリステレン側鎖、殊にポリ塩化ビニル主鎖鎖を有する本発明によるグラフト共重合体は、

貧弱な融体流動学上の性質を有し及び重合体に少量のグラフト共重合体が混合した場合には加工不可能となるような重合体の融体流動学上の性質を改良する。融体流動学上の性質を改良するため本発明によるグラフト共重合体と混合し得る重合体としては例えば塩化ビニル、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、その他の重合体が含まれる。

~~せしめる前に低級アルキルエーテル、エ~~  
~~フェニルエチレン、ブタジエン又はイソプ~~  
~~レンのいずれかでマスクされる特許請求の~~  
~~範囲(1)及び上記第9及び10項記載の方法。~~  
 (2) 最高約12個までの炭素原子を含むビニ  
 ル置換芳香族炭化水素を先ず単官能性アニ  
 オン重合開始剤の存在のもとに重合せしめ  
 て単官能性リビング重合体を生成せしめ、  
 次いで1分子当たり4ないし12個の炭素  
 原子を含む共轭ジエンの重合を行ない単官  
 能性リビングジブロック重合体を生成せし  
 め、次いでこれを末端化剤と反応せしめる  
 特許請求の範囲(1)及び上記第9、10及び  
 11項記載の方法。

(1) 共重合性共単量体はビニル単量体類及び  
 これらの混合物、多塩基性酸、多塩基性酸  
 無水物、アルデヒド類、イソシアネート類  
 及びシロキサン類よりなる群から選んだも  
 のである特許請求の範囲(2)記載のグラフト  
 共重合体組成物。

共重合性共単量体は、アクリル酸、メタ  
 クリル酸、アクリル酸並びにメタクリル酸  
 のアルキルエステル、アクリロニトリル、  
 メタクリロニトリル、アクリルアミド、メ  
 タクリルアミド、N-β-ジメチルアクリル  
 アミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、シ  
 アン化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピ  
 オン酸ビニル、クロル酢酸ビニル、フマル酸  
 及びそのエステル、無水マレイン酸、その  
 酸及びエステル類、共轭ジエン類、次式



(式中Rは炭素原子又は1ないし16個の  
 炭素原子を含むアルキル又はアリール基を  
 示す)

のα-オレフィン類及びこれら共重合体混  
 合物から選んだビニル単量体又はその混  
 合物である特許請求の範囲(2)及び上記第13  
 項記載のグラフト共重合体組成物。

(3) 共重合性共単量体は、アクリル酸、メタ  
 クリル酸及びこれらのアルキルエステルか

ら選んだビニル含有化合物である特許請求の範囲(2)並びに上配第1項及び第2項記載の組成物。

(4) 共重合性共単量体が塩化ビニルである特許請求の範囲(2)並びに上配第1項及び第2項記載の組成物。

(5) 共重合性共単量体がアクリロニトリルである特許請求の範囲(2)並びに上配第1項及び第2項記載の組成物。

(6) 共重合性共単量体は下記式

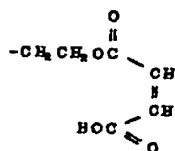
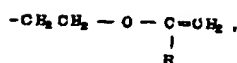
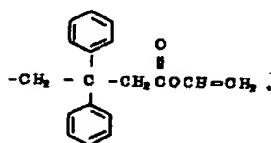
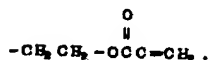


(式中Rは水素原子又は1ないし6個の炭素原子を含むアルキル又はアリール基を示す)

のα-オレフィン及びそれらの共単量体混合物である特許請求の範囲(2)並びに上配第1項及び第2項記載の組成物。

(7) 共重合性共単量体がエチレン、プロピレン又はこれらの混合物である特許請求の範囲(2)並びに上配第1項、第2項及び第3項記載の組成物。

(10) Xが下記諸式



及び

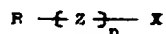


(式中Rは水素原子又はメチル基を示す)から選んだ共重合性末端基である上配第1項

記載の組成物。

(8) 共重合性共単量体がスチレンである特許請求の範囲(2)並びに上配第1項、第2項及び第3項記載のグラフト共重合体組成物。

(9) 共重合性共単量体と共重合させた共重合性高分子単量体は下記式

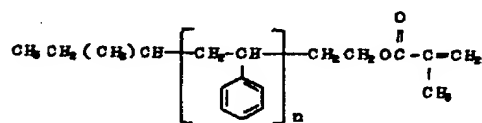


(式中Rは低級アルキルを示し、R'はスチレン、α-メチルスチレン、イソブレン又はブタジエン及びこれらの混合物から選んだ1個の反復単量体単位を示し、nは最低約20の正の整数を示し、及びXはオレフィン系エポキシ又はチオエポキシ基を含む重合性末端基を示す)

で表わされる単官能性共重合性高分子単量体から導かれたものであつて、その $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が約1.1又はそれより小であるものである特許請求の範囲(2)並びに上配第1項、第2項及び第3項記載のグラフト共重合体組成物。

項記載の組成物。

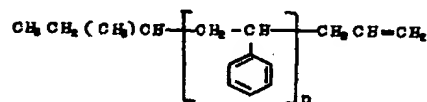
(11) 共重合性高分子単量体は下記式



(式中nは重合体の分子量が約5,000ないし約50,000となるような正の整数を示す)

で表わされるものである特許請求の範囲(2)又は上配第1項、第2項記載の組成物。

(12) 共重合性高分子単量体は下記式

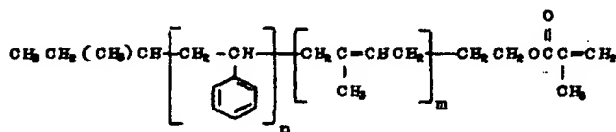


(式中nは重合体の分子量が約5,000ないし約50,000となるような正の整数を示す)

で表わされるものである特許請求の範囲(2)

並びに上記第1項、<sup>2</sup>/<sub>4</sub>又は<sup>3</sup>/<sub>4</sub>項記載の組成物。

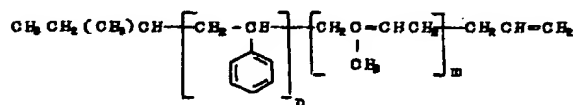
(13) 共重合性高分子単量体は下記式



(式中nは重合体の分子量が約5000ないし約50000の範囲となるような正の整数を示し、mは20又はそれより大きい正の整数を示す)

で表わされるものである特許請求の範囲(2)並びに上記第1項、<sup>2</sup>/<sub>4</sub>又は<sup>3</sup>/<sub>4</sub>項記載の組成物。

(14) 共重合性高分子単量体は下記式



(式中nは重合体の分子量が約5000ないし約50000の範囲となるような正の整数を示し、mは20又はそれより大きい正の整数を示す)



(式中Rは水素原子又は1ないし約16個の炭素原子を含むアルキル又はアリール基を示す)

のα-オレフィン類、

(b) エチレン及びプロピレンの共単量体混合物、

(c) ブタジエン及びイソブレンから選んだジエン、

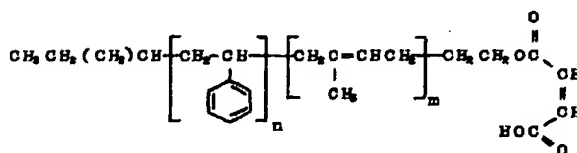
(d) アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸及びメタクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-β-ジメチルアクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、シアニ化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロル酢酸ビニル、フマル酸及びそのエステル、無水マレイン酸、マレイン酸及びそのエステル及びこれらの共単量体混合物から選んだ少なくとも1個のビニリ

特開 0351-125186(60)

いし約50000の範囲となるような正の整数を示し及びmは20又はそれより大なる正の整数を示す)

で表わされるものである特許請求の範囲(2)並びに上記第1項、<sup>2</sup>/<sub>4</sub>又は<sup>3</sup>/<sub>4</sub>項記載の組成物。

(15) 共重合性高分子単量体は下記式



(式中nは重合体の分子量が約5000ないし約50000の範囲となるような正の整数を示す)で表わされるものである特許請求の範囲(2)並びに上記第1項、<sup>2</sup>/<sub>4</sub>又は<sup>3</sup>/<sub>4</sub>項記載の組成物。

(16) 共重合性単量体の少なくとも1種類は下記

(a) 下記式

デン基( $\text{CH}_2=\text{C}-$ )を含むエチレン系不飽和単量体；

からなる群から選んだものである特許請求の範囲(8)記載の製法。

(17) 共重合を重合触媒の存在下、溶液、懸濁又はラテックス重合系中で行なう特許請求の範囲(3)並びに上記第28項記載の方法。

(18) (1)特許請求の範囲(2)並びに上記第1項、<sup>1</sup>/<sub>5</sub>項記載のいずれかの化学的に結合された、相分離熱可塑性グラフト共重合体約1ないし約50重量部及び

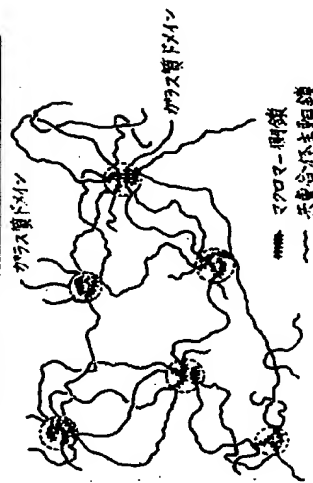
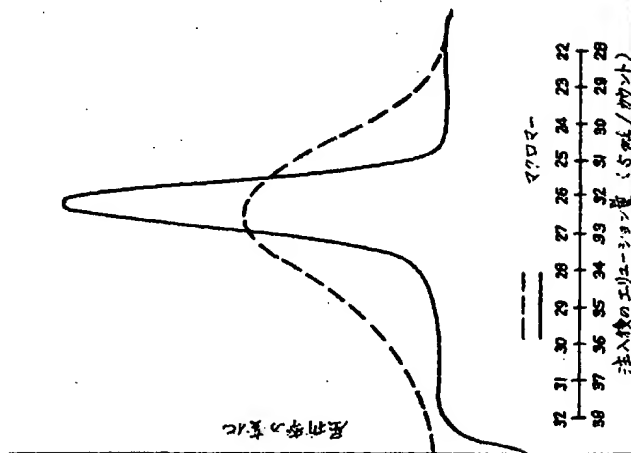
(2)ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリステレン、ポリ(塩化ビニル)、ポリアクリロニトリル及びこれらの混合物から選んだ重合体99ないし約50重量部を含むポリブレンド。

と修正する。

## 4. 図面の簡単な説明

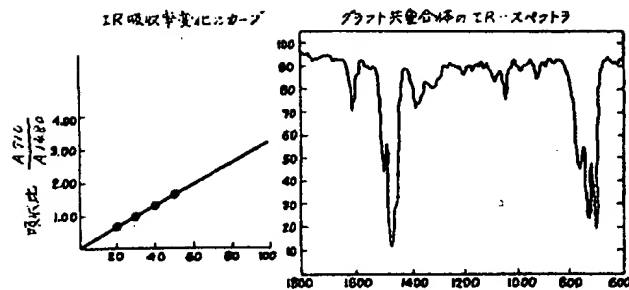
第1図は市販のポリステレンに対するポリステレンマクロマーのグルバーミエーションクロマトグラフィー分析を示し、縦軸には屈折率の変化を及び横軸には注入後のエリューション量(5ml/カウント)を示す。第2図は相分離グラフ共重合体中のガラス質ドメインを示す。第3図はステレンの濃度によりIRの吸収率の変化を示す。第4図はグラフ共重合体のIRスペクトルを示す。第5図はマクロマーを12%含む共重合体の回折計測定値の軌跡を示す。横軸に回折角( $2\theta$ )を、縦軸には強度を示す。第6図はマクロマー含量が、ポリエチレン主軸鎖のグラフ共重合体の結晶性に及ぼす影響を示す。縦軸に結晶化度指数を及び横軸にマクロマー含量(%)を示す。第7図はマクロマーを20%含有するグラフ共重合体の積分定差カロリメーター軌跡を示し、横軸には温度( $^{\circ}\text{C}$ )を、縦軸には指針の変化( $\Delta\text{CD}$ )を示す。第8図はポリエチレン並びにポリエチレン主軸鎖及

びポリステレン側鎖を有する共重合体のストレッチングの効果を示す。第9図はポリエチレン球状晶子に及ぼす共重合の影響を示す。第10図は球状晶子構造に対するマクロマー共重合体の影響を示す。第11図は1%テトラヒドロナフタリン溶液からのポリステレンマクロマー及びポリエチレンの物理的の混合物を示す。第12図はマクロマーの%に対する法線化応力歪み性を示す。第13図はマクロマー%に対する法線化曲げ弾性率及び熱偏向を示す。

市販のポリステレンに対するポリステレンマクロマーの  
グルバーミエーション分析

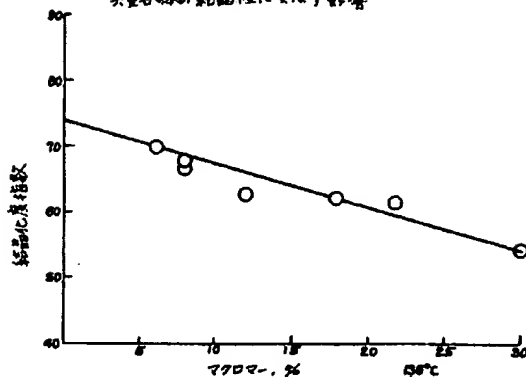
第6図

第4図

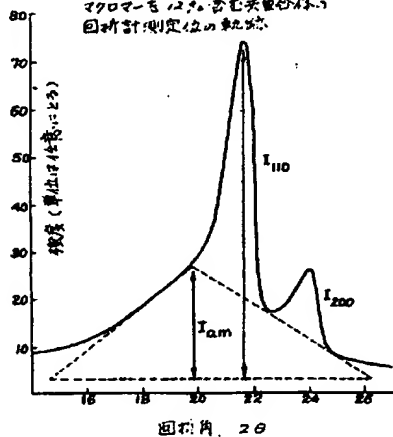


第6図

マクロマー含量の、ポリエチレン主軸鎖のグラフ  
共重合体の結晶性に対する影響

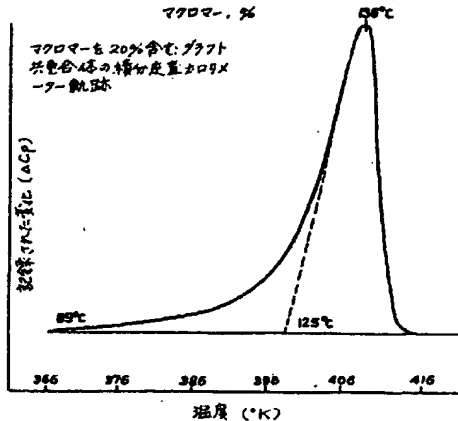


マクロマーを12%含む共重合体の  
回折計測位置の概略図

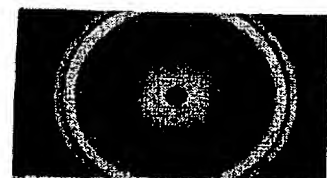


第7図

マクロマーを20%含むグラフ  
共重合体の増分重量カロリメ  
ーテータ曲線



ポリエチレン並びにポリエチレン主軸鎖  
及びポリエチレン横鎖を有する共重合  
体に及ぼす延伸の効果



第8図(1)



第8図(2)



第8図(3)

ポリエチレン球状晶子構造に及ぼす共重合の  
影響、偏光



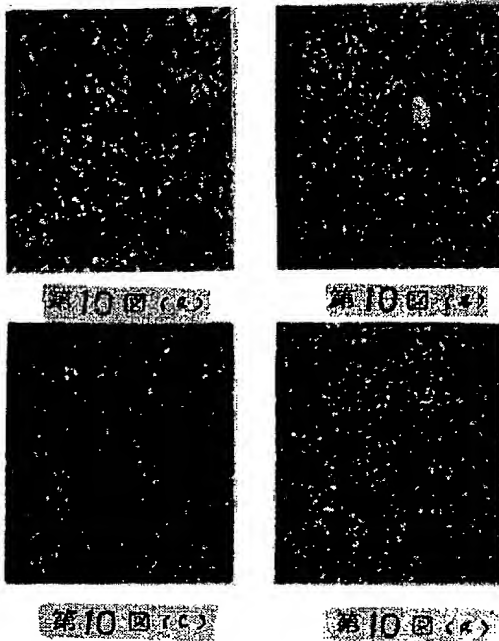
第9図(1)



第9図(2)

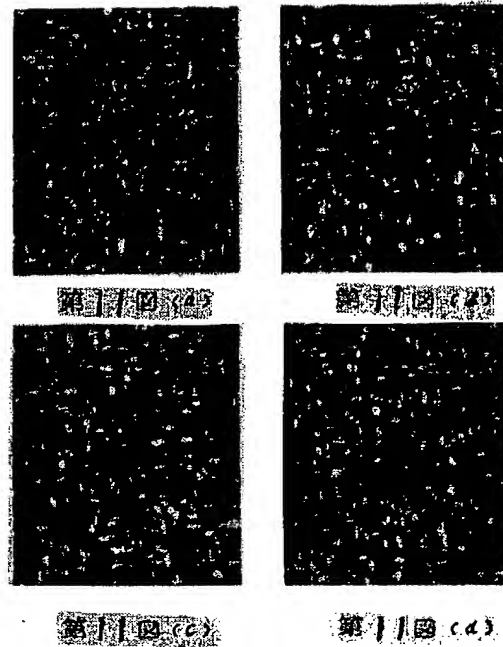
ナトラヒドロナフタリン1%溶液からの球状晶子構造に  
及ぼすマクロマー共重合の影響

偏光

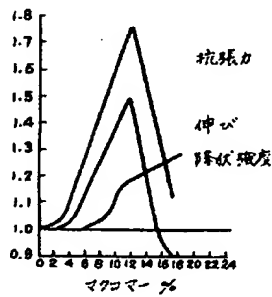


1%ナトラヒドロナフタリン溶液からのポリスチレンマクロマー  
及びポリエチレンの物理的混合物

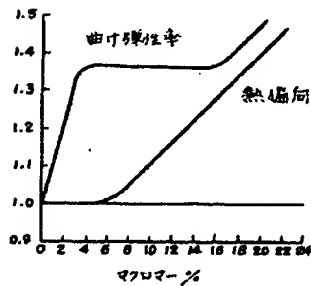
偏光



マクロマー%に対する  
延伸力及び延伸率



マクロマー%に対する延伸力  
及び延伸率



## 7. 添付書類の目録

明細書	1通
図面	1通
委任状	1通 (変更を要しないため省略する)
優先権証明書	2通 (追って補充します)
願書副本	1通

## 8. 前記以外の発明者、代理人

### (1) 発明者

住所 アメリカ合衆国、イリノイ州、パーロス・ハイツ、  
セーダル・レーン、12865

氏名 ムートン・ティー・チャン

住所 アメリカ合衆国、イリノイ州、ダウンース・グロ  
ープ、シイクステイ・セカンド・ストリート、  
825

氏名 ジェラルド・オー・シエルツ

### (2) 代理人

住所 東京都港区芝西久保明舟町15番地 (虎の門電気ビル)  
[電話 03 (502) 1476 (代表)]

氏名 弁理士 (6955) 江崎光史